Berichte der deutschen chemischen Geselshaft

Tome 3

1884

BERICHTE

DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

(REDACTEUR: FERD. TIEMANN.)

SIEBENZEHNTER JAHRGANG.

JULI—DECEMBER.

BERLIN

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

COMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN

N.W. CARLSTRASSE 11

1884.

Sitzung vom 14. Juli 1884.

Vorsitzender: Hr. H. Landolt, Vice-Präsident.

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

Aus Göttingen war vor wenigen Stunden das Telegramm eingelaufen, dass am gestrigen Tage (13. Juli) Hr. Professor Dr. H. Hübner plötzlich am Herzschlage verschieden sei; eine im höchsten Grade überraschende Nachricht für Alle, welche den im besten Mannesalter stehenden Forscher gekannt haben. Nur in knappen Zügen war es dem Vorsitzenden bei der Kürze der Zeit möglich, an das Leben des Verstorbenen sowie seine zahlreichen wissenschaftlichen Leistungen zu erinnern, und er sprach die Hoffnung aus, dass von befreundeter Seite ein eingehender Nachruf erfolgen werde. Hans Hübner war am 13. September 1837 zu Dresden geboren, als Sohn des früheren Directors der dortigen Bildergallerie. Seine ersten chemischen Arbeiten über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid und von Cyansilber auf Acetylchlorid, sowie über Cyanacetyl, stammen aus den Jahren 1861 und 1862, und zwar sind sie in Prof. Kekulé's damaligem Laboratorium in Gent ausgeführt. Bald darauf siedelte Hübner in das Universitätslaboratorium zu Göttingen über, das er seitdem nie wieder verliess, und entwickelte von da an eine unermüdliche Thätigkeit auf dem Gebiete der organischen Chemie, jedes Jahr mit neuen Untersuchungen hervortretend. Zu den wichtigsten derselben gehören die grossen Arbeiten über die Stellungsfrage bei aromatischen Substanzen, welche er im Vereine mit Schülern und Fachgenossen viele Jahre hindurch fortsetzte, und die zum Entstehen zahlreicher gediegener Doctor-Dissertationen Veranlassung gaben. Die fruchtbringende Anregung, welche Hübner auf die Studirenden des Göttinger Laboratoriums ausübte, hat bis in die jüngste Zeit fortgedauert. Im Jahre 1881 erschienen die in derselben Weise entstandenen umfangreichen Abhandlungen über die Anhydroverbindungen aromatischer Amine und

Phenole, und endlich noch im vergangenen Jahre als letzte Arbeit die grosse Untersuchung über substituirte Benzoësäuren und über die Stellung der Wasserstoffatome im Benzol.

Die Erfolge, welche Hübner als Forscher und Lehrer aufzuweisen hatte, waren Veranlassung, dass ihm schon seit langem eine ausserordentliche, später eine ordentliche Professur der Chemie in Göttingen übertragen wurde, und als im Jahre 1882 Wöhler starb, trat er vollständig in dessen Fusstapfen ein. Leider ist diese Nachfolge von kurzer Dauer geblieben. Mit Trauer werden dies die zahlreichen Schüler empfinden, welche Hübner hinterlassen und denen er mit Rath und That beigestanden hat, aber noch mehr haben die Freunde des Verstorbenen den frühen Abschluss eines Lebens zu beklagen, von welchem noch viel Gutes und die Wissenschaft Förderndes erwartet werden konnte.

Der zweite Todesfall betrifft ein ebenfalls langjähriges Mitglied unserer Gesellschaft, den Hrn. Commerzienrath A. W. Kahlbaum.

August Wilhelm Kahlbaum wurde am 30. December 1822 in Berlin geboren, wo sein Vater eine kleine Brennerei besass. Nachdem er durch längeren Aufenthalt in Süddeutschland und im Auslande seinen Blick und seine Kenntnisse erweitert, übernahm er im Jahre 1847 das noch immer wenig umfangreiche Geschäft seines Vaters. In Folge ernsten Strebens und rastloser Thätigkeit, verbunden mit einem gesunden Urtheil auch in Fragen, in denen er weniger orientirt war, war er schon im Februar 1859 im Stande, als einer der ersten in jener an Industrie verhältnissmässig armen Zeit durch Anschaffung zweckmässiger, technisch vervollkommneter Apparate und unterstützt durch seine strenge Rechtlichkeit und sorgfältige Arbeit das kleine Geschäft zu einem wirklichen Grossbetrieb umzugestalten. Im Jahre 1872 gründete er die chemische Fabrik, anfangs zu dem Zwecke, um gewisse Nebenprodukte der Spritfabrik besser zu verwerthen. Das neue Unternehmen schlug aber bald eine andere, selbstständige Richtung ein und widmete sich neben einigen chemischen Grossartikeln der Herstellung feinerer, chemischer Präparate; in Folge vielfacher Schwierigkeiten örtlicher Natur sah er sich im Jahre 1882 abermals gezwungen, eine neue Fabrik, und zwar in Adlershof bei Berlin, zu erbauen und den letzt erwähnten Zweig dorthin zu verlegen.

Nachdem seit 4 Jahren eine anfangs langsamere, später schnelle Abnahme seiner Kräfte in Folge eines Herzleidens seine Thätigkeit nach und nach einschränkte, endete ein sanfter Tod seine Leiden am 5. Juli 1884.

Seiner Arbeit hat der Erfolg nicht gefehlt; aus kleinen Anfängen hat er alles geschaffen. Der durchgehende Zug bei all seinen Unter-

nehmungen war stets das Streben nach dem in seiner Art Vollkommenen und stets setzte er seinen Ehrgeiz darin, mit seinen Erzeugnissen unter den Besten genannt zu werden.

Ausser seinem Berufe brachte er bis an sein Ende den schönen Künsten ein warmes Interesse entgegen, und ermunterte manchen Jünger derselben seine edle und freigebige Hülfe. Eine seltene Liebenswürdigkeit und stets opferwillige Güte gewannen ihm die Herzen aller, die mit ihm in Berührung kamen, und sicherte ihm schon bei Lebzeiten in weiten Kreisen ein dauerndes Gedächtniss.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Dr. Franz Schütt, Berlin;
J. Chalvet, P. Dietz, } Mülhausen i./E.;
Dr. A. Toelle, Sondershausen;
Eduard Kreysler, C. S. Dogget, } Zürich;
Samuel C. Hooker, London;
Paul Wulf, Berlin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

J. Bürger, Ph. Brunner, Josef Göttig, Jul. Lützelschwab, Th. Steinmann, } Univers.-Labor. Basel (durch Friedr. Krafft und Casimir Nienhaus);

Herm. Behrens, Untere Neckarstr. 17, Rudolf Ebert, Hauptstr. 27, } Heidelberg (durch A. F. Hollemann und H. Rehberg);

E. Niederhöffer, cand. rer. nat., Univers.-Labor. St. Petersburg (durch D. Konowalow und D. Pawloff);

Thomas B. Evans, Chem. Univers.-Labor. Erlangen (durch A. W. Hofmann und T. H. Norton);

Richard Sommer, stud. chem., Breslau (durch Th. Poleck und V. v. Richter);

Karl Dahm, stud. phil., Univers.-Labor. Zürich (durch V. Merz und H. Abeljanz);

Dr. Ed. Kleiner, Chemiker, Zürich-Seefeld (durch V. Meyer und H. Kreis).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

92. Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen. VIII, Heft 9.
1656. Frankland, Percy F. The composition and illuminating power of coal gas.
1657. —. The composition of coal and cannel gas in relation to their illuminating power.
1658. Leeds, Albert R. Pollution of the Passaic river.
1659. Strasburger, Joseph. Ueber einige Phenanthren- und Fluorenderivate. Inaug.-Diss. [Würzburg] Bonn 1884.
410. Informe oficial de la comision cientifica agregada al estado mayor general de la expedicion al Rio negro (Patagonia). Entrega I.: Zoologia; Entrega II.: Botanica; Entrega III.: Geologia. Buenos Aires 1881. 3 Bde.
482. De Walque, Fr. Manuel de manipulations chimiques suivi d'un manuel de chimie opératoire. Louvain 1884.

Der Vorsitzende: H. Landolt.

Der Schriftführer: i. V. Eug. Sell.

Mittheilungen.

378. H. Staute: Pinnoit, ein neues Borat von Stassfurt.

(Eingegangen am 1. Juli.)

Ausser dem im Stassfurter Salzlager häufig auftretenden Boracit werden in der Literatur von sonstigen borsauren Salzen noch Hydroboracit und Eisenstassfurtit als mineralogische Seltenheiten angeführt; von diesen ist der erstere seit mehreren Jahren schon nicht mehr hier gefunden worden, während Eisenstassfurtit, soviel bekannt, von Bischof überhaupt nur einmal nachgewiesen worden ist.

Die neuesten Aufschlüsse im Preussischen Salzlager führten zur Auffindung eines anderen, noch nicht bekannten Borates, das sich in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften von den genannten wesentlich unterscheidet.

Das neue Mineral, dem ich zu Ehren des um den Stassfurter Bergbau hoch verdienten Königlichen Oberbergraths Pinno in Halle a./S. den Namen Pinnoit beigelegt habe, wurde vor einigen Monaten in einer Quantität von mehreren Kilo in dem zur Boracit-

wäsche gelieferten Haufwerke gefunden, wo es vermöge seines lebhaften Farbentones unter den weissen Knollen des Boracit leicht zu erkennen war. Die darauf angestellten Nachforschungen nach dem Fundorte führten zu dem sicheren Schlusse, dass dasselbe ausschliesslich in den höheren Schichten des Kainit anzutreffen ist. Gewöhnlich ist der Pinnoit mit weissem, erdigen Boracit verwachsen, der mikroskopisch und chemisch mit dem in den Kalisalzen vorkommenden Mineral ganz übereinstimmt; seltener wurde es frei davon, dann aber mit Kainit innig durchsetzt, gefunden.

Die einzelnen Knollen des Pinnoit zeigen beim Zerschlagen einen ziemlich ebenen, schwach schimmernden Bruch und ein oft etwas verstecktes Fasergefüge. Am deutlichsten tritt diese Faserstruktur in dünnen, plattenförmigen Massen auf, die sich in den Boracit hinein erstrecken und beim Abwaschen desselben ein Maschenwerk darstellen. Unter der Lupe erscheint der Körper feinkörnig bis dicht. Seine Farbe ist meist schwefel- bis strohgelb, zuweilen pistaziengrün und mitunter finden sich auch röthliche und graue Nuancen. Die mit unregelmässigen, länglichen Wülsten und dazwischen liegenden Einsenkungen bedeckte Oberfläche der compakten Knollen besteht an vielen Stellen aus sehr kleinen, lebhaft glänzenden Krystallflächen, welche unter einer stärkeren Lupe mannichfaltige Umrisse erkennen lassen. Die einzelnen Krystallindividuen sind jedoch so dicht an einander gedrängt und so fest mit einander verbunden, dass die Freilegung eines einzelnen nicht gelingen wollte. Daher lässt sich über die Form der mikroskopischen Krystalle nur soviel sagen, dass sie nicht tesseral sind, weil Dünnschliffe der Substanz überall die lebhaftesten Polarisationsfarben zwischen gekreuzten Nikols geben.

Die Härte des Minerals ist 3—4, sein specifisches Gewicht 2.27.

Die chemische Untersuchung ausgesuchter reiner Stücke von verschiedenen Fundpunkten ergab, dass dem Mineral, seiner procentischen Zusammensetzung nach, die Formel $MgB_2O_4 + 3H_2O$ zukommt, dass somit eine gesättigte Verbindung der Monhydroxy-Borsäure vorliegt. Als Durchschnitt zahlreicher Analysen, bei denen die Borsäure durch Vertreibung mittelst Fluorwasserstoffs bestimmt ist, wurden ermittelt:

	Gefunden	Berechnet
MgO	24.45	24.39 pCt.
B_2O_3	42.50	42.69 »
H_2O	32.85	32.92 »
Fe	0.15	— »
Cl	0.18	— »

Herr Aug. Strohmeyer in Hannover hatte die Freundlichkeit, noch zwei Analysen verschieden gefärbter Stücke dieses Salzes auszuführen, wobei die Borsäure aus dem Verluste berechnet ist. Die

unter a angeführten Zahlen sind bei der Untersuchung der dichten gelben Stücke und die unter b angegebenen Zahlen bei dem graugelben, krystallinisch körnigen Aggregate gefunden:

	a.	b.
MgO	24.19	24.07 pCt.
B_2O_3	42.68	42.85 »
H_2O	32.50	32.50 »
Fe	0.23	0.21 »
Cl	0.40	0.37 »

Beim Erhitzen zerknistern die dichten, gelben Massen anscheinend etwas mehr als die gelblich grauen Krystallaggregate, werden weiss und schmelzen unter Grünfärbung der Flamme ziemlich schwer zu dichten, weissen Massen mit matter Oberfläche.

Mineralsäuren lösen das Salz in der Wärme leicht. Gegen Wasser verhält es sich analog der künstlich dargestellten Verbindung MgB_2O_4, welche durch Zusammenschmelzen von Magnesia und Borsäure und nachheriger Behandlung des ausgelaugten Salzgemisches mit einem Gemenge von KCl und $NaCl$ in der Glühhitze erhalten wird. Wird das Mineral mit Wasser gekocht, so erhält man ein alkalisch reagirendes Filtrat, in dem sich ein flockiger Niederschlag abscheidet, der sich beim Erkalten wieder löst. Eingedampft hinterlässt das Filtrat eine breiartige, vermuthlich aus Magnesiahydrat bestehende Masse, während sich an den Wänden des Gefässes deutliche Krystallplättchen von Borsäure emporziehen. Das mit Wasser gekochte Salz wurde bei 100° getrocknet und analysirt. Die Untersuchung ergab, dass eine starke Zersetzung desselben stattgefunden hatte:

	a.	b.
MgO	27.71	26.25 pCt.
B_2O_3	39.29	41.45 »
H_2O	33.00	32.30 »

Die Art des Vorkommens lässt darauf schliessen, dass der Pinnoit ein secundäres Produkt ist, entstanden durch Einwirkung von Salzlösungen auf Boracit. Zwar steht das Verhalten des letzteren gegen Wasser mit dieser Annahme in scheinbarem Widerspruch, da es nach angestellten Versuchen nicht gelingt, Boracit selbst nach mehrjähriger Behandlung mit Wasser zu zerlegen; indessen muss berücksichtigt werden, dass der natürliche Auslaugungsprocess bei weitem andauernder verlaufen konnte und ferner ist es auch nicht unwahrscheinlich, dass gerade Salzlösungen leichter eine Zersetzung herbeizuführen im Stande sind. Zur Klarlegung dieses Punktes behalte ich mir weitere Mittheilungen vor.

379. W. Lossen: Ueber die Struktur der Hydroxylaminderivate.

(Eingegangen am 5. Juli; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

In einer im vergangenen Jahre der Gesellschaft gemachten Mittheilung [1]) habe ich hervorgehoben, dass die Schwierigkeit, welche die Erklärung der Metamerie vieler Trisubstitutionsprodukte des Hydroxylamins macht, wegfällt, wenn man annimmt, dass Säurechloride wesentlich anders auf Hydroxylamin einwirken als auf Ammoniak, dass z. B. die durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Hydroxylamin erhaltene Benzhydroxamsäure nicht mehr das unveränderte Radikal Benzoyl enthält, sondern der Formel

$$C_6H_5 - C < \begin{matrix} N(OH) \\ OH \end{matrix}$$

entspricht.

Unter dieser Voraussetzung habe ich der Aethylbenzhydroxamsäure die Formel

$$C_6H_5 - C < \begin{matrix} N(OH) \\ OC_2H_5 \end{matrix}$$

beigelegt.

Vor einiger Zeit hat A. Pinner [2]) bei seinen sehr interessanten Arbeiten über Imidoäther und Amidine eine mit der Aethylbenzhydroxamsäure gleich zusammengesetzte Verbindung erhalten. Dieselbe entsteht durch Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf Benzimidoäther; Pinner nennt dieselbe Benzoximidoäther, legt ihr die nämliche rationelle Formel bei, welche ich in der oben angeführten Mittheilung der Aethylbenzhydroxamsäure gegeben habe, scheint aber die Möglichkeit, dass beide Verbindungen identisch sind, nicht ins Auge gefasst zu haben.

Ich habe Pinner's Versuch wiederholt, um seinen Benzoximidoäther mit der Aethylbenzhydroxamsäure zu vergleichen; beide Verbindungen sind identisch.

Ich verfuhr im wesentlichen nach Pinner's Angaben, habe aber den Benzimidoäther, ohne Alkohol zuzusetzen, in eine concentrirte Auflösung von Hydroxylaminchlorhydrat gegossen. Beim Umschütteln tritt lebhafte Erwärmung ein; nachdem dieselbe nachgelassen und das Reaktionsgemisch unter öfterem Umschütteln noch etwa $^1/_4$ Stunde lang gestanden hatte, wurde mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten desselben hinterblieb die Aethylbenzhydroxamsäure anfangs ölig, bald krystallinisch erstarrend.

---

[1]) Diese Berichte XVI, 873.
[2]) Diese Berichte XVII, 184.

Die gebildete Säure erwies sich als ein Gemisch von α-Aethylbenzhydroxamsäure und β-Aethylbenzhydroxamsäure. Dasselbe wurde mit einer zur völligen Lösung unzureichenden Menge von Kalilauge versetzt; beim Ausschütteln mit Aether ging in den letzteren hauptsächlich die β-Modification über, während die α-Modification in der alkalischen Lösung blieb und daraus durch Kohlensäure abgeschieden wurde. [1]) Beide Verbindungen zeigten nach dem Umkrystallisiren die der Formel entsprechende Zusammensetzung und das früher beschriebene Verhalten. Um jeden Zweifel auszuschliessen, habe ich meinen Freund, Hrn. Prof. C. Klein in Göttingen, gebeten, beide Verbindungen krystallographisch zu untersuchen; er constatirte, dass dieselben auch krystallographisch nicht verschieden sind von den früher in seinem Institute gemessenen Verbindungen.

Während bisher die α-Aethylbenzhydroxamsäure nur aus dem α-Dibenzhydroxamsäureester, die β-Aethylbenzhydroxamsäure nur aus dem β-Dibenzhydroxamsäureester erhalten wurden, entstehen bei der von Pinner beobachteten Bildungsweise beide Modificationen neben einander.

Aethylbenzhydroxamsäure ist aber, wenigstens bei der von mir eingehaltenen Bereitungsweise, nicht das einzige Produkt der Einwirkung von Benzimidoäther auf Hydroxylaminchlorhydrat. Neben derselben entsteht in bedeutender Menge eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_7H_8N_2O$. [2]) Dieselbe bleibt in der sauren Lösung, von welcher die Aethylbenzhydroxamsäure durch Ausschütteln mit Aether getrennt wurde, gelöst, kann aus derselben durch kohlensaures Alkali abgeschieden und durch Umkrystallisiren in wohlausgebildeten, prismatischen Krystallen erhalten werden.

Ihre Bildung und Constitution mag wohl durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$C_6H_5 - C \begin{matrix} \diagup NH \\ \diagdown OC_2H_5 \end{matrix} + NH_3O.HCl$$
$$= C_6H_5 - C \begin{matrix} \diagup NH \\ \diagdown NH(OH) \end{matrix} . HCl + C_2H_6O.$$

Diese Verbindung ist der von Tiemann [3]) durch Addition von Hydroxylamin zu Benzonitril, sowie der von Pinner [4]) durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzamidin erhaltenen sehr ähnlich; vielleicht sind alle drei Verbindungen identisch. Den Schmelzpunkt fand ich bei 76—77°, habe indessen nicht untersucht, ob er sich bei öfterem Umkrystallisiren ändert.

---

[1]) Vergl. Gürke, Ann. Chem. Pharm. 205, 289.

[2]) Gefunden C = 62.1 pCt., H = 6.0 pCt., N = 21.1 pCt.; berechnet C = 61.7 pCt., H = 5.9 pCt., N = 20.6 pCt.

[3]) Diese Berichte XVII, 128.

[4]) Diese Berichte XVII, 185.

Genauer untersucht habe ich den Körper $C_7H_8N_2O$ nicht, da es mir nur darauf ankam, festzustellen, dass bei Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzimidoäther Aethylbenzhydroxamsäure entsteht. Die neue Bildungsweise der letzteren spricht nach meiner Meinung sehr zu Gunsten der von mir zuletzt vertretenen Ansicht über die Struktur der Hydroxylaminderivate.

Königsberg, den 4. Juli 1884.

---

380. A. Pinner: Bemerkung zu der vorhergehenden Mittheilung des Hrn. W. Lossen.

(Vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

In meiner kurzen vorläufigen Mittheilung über die Einwirkung von Hydroxylamin auf die Imidoäther, in welcher ich mit wenigen Worten einen ölförmigen »Benzoximidoäther« $C_6H_5.C{<}^{NOH}_{OC_2H_5}$ erwähnt habe, habe ich thatsächlich nicht an die Möglichkeit gedacht, dass dieser Körper identisch sein könnte mit der Aethylbenzhydroxamsäure von Lossen. Bei der grossen Erfahrung, welche Hr. Lossen in Betreff der Darstellung und Untersuchung der Hydroxylaminderivate besitzt, würde ich nicht anstehen, die von ihm ausgesprochene Identität der beiden Verbindungen ohne Weiteres anzuerkennen, wenn in der vorhergehenden Mittheilung nicht ein Passus mich zu dieser Bemerkung veranlasste. Hr. Lossen hat nämlich auf concentrirte Hydroxylaminlösung den Benzimidoäther einwirken lassen und dabei Erwärmung beobachtet. Ich selbst habe vor einiger Zeit in gleicher Weise den Oximidoäther darzustellen versucht, habe ebenfalls starke Erwärmung beobachtet, war aber erstaunt über die geringe Ausbeute an Oximidoäther, den ich bei meinem ersten Versuche in fast berechneter Menge erhalten hatte. Ebenso war ich überrascht, dass neben dem Oximidoäther in grosser Menge das Oxamidin oder Amidoxim

$$C_6H_5C{<}^{NOH}_{NH_2}$$

sich gebildet hatte und dass endlich der Oximidoäther allmählich krystallisirte. Ich habe leider damals, da ich mit einer anderen Reaktion, mit der Darstellung von Glyoxalderivaten aus Trichlormilchsäure, beschäftigt war, die Weiterverfolgung der erwähnten Beobachtungen auf-

geschoben und kann daher heute nur auf Grund weniger Erfahrungen und mit aller Reserve die Meinung aussprechen, dass der von mir dargestellte Benzoximidoäther möglicher Weise nicht identisch, sondern isomer sei der Aethylbenzhydroxamsäure, dass er jedoch sehr leicht sich umzulagern und in die Aethylbenzhydroxamsäure umzuwandeln im Stande sei. Selbstverständlich habe ich jetzt diese Versuche, welche durch die obige Mittheilung von Lossen so sehr an Interesse gewonnen haben, wieder aufgenommen und hoffe in Kurzem über den Erfolg derselben berichten zu können.

---

381. Ad. Claus und C. Richter: Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid und von Phosphorpentoxyd auf Benzoyl-β-naphtylphenylamin und auf Benzoyldi-β-naphtylamin.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 9. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Soll.)

Wie schon früher angekündigt, sind diese Untersuchungen veranlasst worden durch die Forschungen, welche bei dem Studium der Reaktion von Phosphorchlorid und Benzoyldiphenylamin (l. c.)[1]) gemacht wurden, und es handelte sich einerseits um die Entscheidung der Frage, ob ganz allgemein in tertiären Säureamiden, welche keine in fetter Bindung befindlichen Wasserstoffatome enthalten, das Sauerstoffatom des Säurerestes von Phosphorpentachlorid nicht angegriffen wird, und andererseits um die Frage, ob bei dieser Reaktion etwa ein Unterschied in den Funktionen der Naphthylwasserstoffatome im Vergleich mit den Phenylwasserstoffatomen hervortreten würde. Das Experiment hat diese Fragen dahin entschieden, dass auch die, Naphthylreste enthaltenden, tertiären, aromatischen Säureamide eine Umsetzung ihres Sauerstoffs mit Phosphorpentachlorid nicht gestatten, dass also in dieser Hinsicht die Naphtylwasserstoffatome genau so wie die des Phenyls und gegensätzlich zu fettgebundenen Wasserstoffatomen funktioniren, und dass auch bei diesen Säureamiden die Phosphorpentachloridreaktion nur eine Substitution von Wasserstoff durch Chlor bewirken kann, dass dieses letztere aber für die Naphtylwasserstoffatome viel leichter eintritt, als für Phenylwasserstoff, schon bei ganz niederen Temperaturen, bei denen eine

[1]) Diese Berichte XV, 1285.

Dissociation des Phosphorpentachlorids in Phosphortrichlorid und Chlor entfernt noch nicht eintritt.

Benzoyl-β-naphtylphenylamin, $\left.\begin{matrix} C_6H_5 . CO \\ C_6H_5 \\ \beta C_{10}H_7 \end{matrix}\right\} N$,

wurde aus der reinen, secundären Base[1]) vom Schmp. 108° C. durch Erhitzen mit der berechneten Menge Benzoylchlorid dargestellt. Die Reaktion erfolgt sehr leicht und glatt bei einer Temperatur von 50 bis 60° C., und man erhält nach dem Reinigen des Rohproduktes durch Behandeln *mit Chloroform* und Wasserdämpfen die Verbindung leicht rein aus der alkoholischen Lösung in schönen, farblosen, glänzenden Krystallnadeln, welche den constanten Schmelzpunkt 147 bis 148° C. (uncorr.) haben. Sie sind in Wasser unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Benzol, Eisessig u. s. w.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	85.45	85.61 pCt.
H	5.27	5.32 »

Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge (auch Ammoniak) wird die Verbindung ziemlich leicht zerlegt. Man kann die Benzoësäure quantitativ gewinnen, die sekundäre Base, das β-Naphtylanilin, kann aber auf diesem Wege nicht wieder erhalten werden; es wird bei der Reaktion in eine braune, harzige Masse verwandelt, aus der sich nichts Krystallinisches abscheiden lässt; aus 5 g Benzoylphenyl-β-naphtylamin wurden 1.75 g Benzoësäure erhalten — berechnet 1.85 g Benzoësäure.

Werden gleiche Moleküle Benzoylphenyl-β-naphtylamin und Phosphorpentachlorid erhitzt, so tritt, im Gegensatz zu dem Verhalten des Benzoyldiphenylamins, schon bei etwa 50° C. eine Umsetzung unter Salzsäuregasentwicklung ein, und es destillirt bei 78° C. siedendes Phosphortrichlorür in reichlicher Menge über. In einem mit allen Vorsichtsmaassregeln quantitativ ausgeführten Versuch lieferte das Gemisch von 15 g des tertiären Amids und 10 g Pentachlorid 1.7 g salzsaures Gas und 5.8 g Phosphortrichlorid. Es entspricht dieses der Umsetzung nach folgender Gleichung:

$$C_{23}H_{17}NO + PCl_5 = C_{23}H_{16}ClNO_2 + PCl_3 + HCl,$$

denn nach dieser berechnen sich aus den angewandten Mengen 6.3 g PCl_3 und 1.69 g HCl. Uebrigens ist, da man die Temperatur nicht bis 150° C. steigern darf, ein ziemlich langes Erhitzen nöthig, um die Reaktion zu vollenden, und auch bei noch so vorsichtigem Erhitzen

[1]) Merz und Weith, diese Berichte XIII, 1300.

ist das im Reaktionsgefäss zurückbleibende Produkt stets braun gefärbt und verharzt, und es bedarf wiederholter Umkrystallisationen, um die neue Chlorverbindung rein zu erhalten; besser gelangt man zu diesem Ziel, wenn man die Reaktion in Chloroformlösung vor sich gehen lässt. Auch in dieser Beziehung verhält sich das Benzoylphenylnaphtylamin ganz anders wie das Benzoyldiphenylamin, da sich von einem Additionsprodukt, wie es das letztere liefert [1]), in diesem Fall keine Spur ausscheidet, vielmehr, noch ehe das Chloroform zum vollen Sieden kommt, die Reaktion unter Salzsäureentwicklung beginnt. Nach etwa 4stündigen Kochen ist die Umsetzung beendet, und wenn auch unter diesen Umständen immer eine, wie es scheint, nicht zu vermeidende Bräunung eingetreten ist, so gelingt es doch im Ganzen leicht, diese verharzten braunen Produkte in Folge ihrer grösseren Löslichkeit in Chloroform zu entfernen; vor Allem aber ist die Ausbeute beim Arbeiten in Chloroformlösung eine vorzügliche, beinahe der theoretischen Berechnung entsprechende.

Das gechlorte Produkt ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Eisessig u. s. w. und wird aus diesen Lösungsmitteln in farblosen Kryställchen, meist Nadeln, erhalten, welche konstant bei 152° C. (uncorr.) schmelzen. Die Analysen führten zu der schon oben gegebenen Formel eines einfach gechlorten Benzoylnaphtylanilids:

$$C_{23}H_{16}ClNO.$$

	Berechnet	Gefunden
C	77.20	77.3 pCt.
H	4.48	4.52 »
N	3.92	3.96 »
Cl	9.92	9.91 — 9.64 pCt.

Wenn es nun auch der Thatsache gegenüber, dass sich in die Phenylreste des Benzoyldiphenylamins durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid erst bei Temperaturen über 150° C. Chlor einführen lässt, von vornherein mehr als wahrscheinlich ist, dass in unserem Fall das Chloratom in den Naphtylrest eingetreten ist, also unserer Verbindung die Formel:

$$\begin{matrix} C_6H_5 . CO \\ C_6H_5 \\ \beta C_{10}H_6Cl \end{matrix} \Big\} N$$

zuzuschreiben ist, so schien es doch immerhin wünschenswerth, auch direkte Belege hierfür beizubringen. Zu diesem Zwecke versuchten wir zunächst durch Behandeln mit alkoholischer Kalilauge die ent-

[1]) Claus und Schaare, diese Berichte XIV, 2369.

benzoylirte Verbindung darzustellen; allein dieses gelingt nicht, vielmehr erhält man immer nur ganz verharzte Produkte, während allerdings die Benzoësäure in quantitativer Menge aus der Kalilösung dargestellt werden kann. Aus 5 g des gechlorten Produktes wurden erhalten 1.54 g, während die Berechnung 1.71 g erfordert. Auch die Versuche, weitere Chloratome in die einfach gechlorte Verbindung einzuführen, waren vergeblich, denn in dem Grad, als für die Einwirkung von weiterem Phosphorpentachlorid die Temperatur (auch bei Gegenwart von Chloroform im geschlossenen Rohr) gesteigert wurde, nahm die Verharzung und Zersetzung überhand, und wenn man 2 Moleküle Pentachlorid auf 1 Molekül des Amids bei der Temperatur, bei welcher die Umsetzung des Benzoyldiphenylamins erst beginnt, längere Zeit einwirken lässt, dann wird schliesslich von einem krystallisirenden Produkt gar nichts mehr erhalten. Endlich ist uns ein Beweis, den man wohl geradezu als einen direkten bezeichnen könnte, gelungen, nämlich durch den Nachweis, dass in das Benzoyldi-β-naphtylamin unter gleichen Umständen mit Leichtigkeit 2 Chloratome für Wasserstoff eingeführt werden.

Das Benzoyldi-β-naphtylamin, $\left.\begin{matrix}C_6H_5 . CO\\(\beta C_{10}H_7)_2\end{matrix}\right\}N$ wurde aus dem, nach der Vorschrift von Benz (diese Ber. XVI, 10) erhaltenen β-Dinaphtylamin (Schmp. 170.5° C.) durch Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 120° C. dargestellt. Nach ziemlich umständlichen Reinigungen[1]) erhält man die Verbindung als weisse Nadeln, oder in Form eines farblosen Pulvers vom Schmelzpunkt 173° C. (uncorr.). Auch aus ihr kann man durch Verseifen die sekundäre Base nicht wieder unverändert erhalten, es tritt vielmehr stets Verharzung ein, während die Benzoësäure leicht quantitativ abgeschieden werden kann. Die Analysen ergaben folgende Werthe:

	Berechnet	Gefunden
C	86.86	86.7 pCt.
H	5.09	5.57 »

Für die Einwirkung von Phosphorpentachlorid wurde nach den früheren Erfahrungen direkt die Chloroformlösung von 1 Molekül des tertiären Amids mit 2 Molekülen Pentachlorid so lange gekocht, bis die Entwicklung des salzsauren Gases aufhörte; auch hier verläuft die Reaktion ganz glatt, es wird nur Phosphortrichlorid gebildet, und nach den nöthigen Reinigungen erhält man etwa das gleiche Gewicht, wie angewandtes Benzoyldinaphtylamin, an reinem gechlorten Produkt. Dieses krystallisirte aus Alkohol, Benzol, Chloroform u. s. w.

[1]) Vergl. K. Richter, Inaug.-Dissert., Freiburg i B. 1883, pag. 32.

in kleinen, weissen Krystallnadeln, deren Schmelzpunkt zu 203° C. (uncorr.) bestimmt wurde. Der Analyse nach entsprechen sie einem 2fach gechlorten Benzoyldinaphtylamin, und da aus ihnen durch Verseifen mit Alkalien unveränderte Benzoësäure erhalten wird, so wird man den übrigen Thatsachen gegenüber wohl keinen Zweifel mehr haben können, dass die beiden Chloratome je in einen Naphtylrest eingetreten sind, dass also die folgende Formel die Constitution unserer Verbindung darstellt:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 . CO \\ (\beta C_{10}H_6Cl)_2 \end{matrix}\right\} N.$$

	Berechnet	Gefunden
C	73.3	73.07 pCt.
H	3.84	— »
Cl	16.06	15.85 »

Nach diesen Resultaten kommt also den β-Naphtylresten in den untersuchten tertiären Amiden die Fähigkeit zu, schon bei niederer Temperatur die Zerlegung des Phosphorpentachlorids in Trichlorid und Chlor zu bewirken, um sich auf Kosten des letzteren einfach zu chloriren. Naphtylverbindungen einfacherer Zusammensetzung — wie Naphtalin, Naphtylamin u. s. w. — zeigen diese Eigenschaft nicht, ihre Chloroformlösungen lassen vielmehr auch bei anhaltendem Kochen Phosphorpentachlorid ganz intakt. In wie weit die, den oben beschriebenen tertiären Amiden entsprechenden α-Naphtylverbindungen mit Pentachlorid zu reagiren vermögen, darüber habe ich soeben begonnen, in Gemeinschaft mit Hrn. Brandt Versuche anzustellen.

Von besonderem Interesse musste es weiter erscheinen, auch die Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf die betreffenden β-Naphtylverbindungen zu studiren. Nach den Untersuchungen, die ich gemeinschaftlich mit Hrn. Brandt in dieser Hinsicht ausgeführt habe, verläuft jedoch diese Reaktion ganz normal. Es wird einfach Wasser entzogen, und dadurch entstehen Basen, die offenbar der Acridinreihe angehören, und sich von dem, aus dem Benzoyldiphenylamin entstehenden, Phenylacridin nur dadurch unterscheiden, dass im einen Fall beide, im andern einer der Benzolkerne des einfachen Acridins durch Naphtalinkerne vertreten sind. Man erhält dieselben Verbindungen auch durch Einwirkung von Chlorzink, und ebenso liefert ein Gemisch der sekundären Amine (Dinaphtylamin, Phenylnaphtylamin) mit Benzoësäure unter dem Einfluss von Phosphorpentoxyd (wie Chlorzink) dieselben Produkte.

Phenyl-β-naphtacridin, $C_{10}H_6 < \begin{matrix} N \\ C \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix} > C_{10}H_6$.

Die Schmelze von 1 Gewichtstheil Dinaphtylamin, 1 Gewichtstheil Benzoësäure und $1^1/_2$—2 Gewichtstheilen Phosphorsäureanhydrid wird mit Kalilauge extrahirt und der nach dem Auswaschen mit Wasser getrocknete Rückstand der Sublimation unterworfen. Man erhält hellgelbe Nadeln, welche constant bei 294° C. (uncorr.) schmelzen. Die Analysen ergaben:

	Ber. für $C_{27}H_{17}N$	Gefunden
C	91.27	91.32 pCt.
H	4.79	5.04 »
N	3.97	4.35 »

Die basischen Eigenschaften des Phenyl-β-naphtacridins sind sehr gering; die Base löst sich wohl in Salzsäure auf, allein es gelingt nicht, aus solcher Lösung, auch wenn concentrirte Salzsäure angewendet war, das salzsaure Salz zu erhalten. Man erhält dieses durch Einleiten von salzsaurem Gas in die heisse Eisessiglösung der Base. Beim Erkalten scheiden sich dann lange goldrothe, glänzende Nadeln aus, die aber beim Zusammenkommen mit Wasser oder Alkohol unter Salzsäureabgabe sofort zersetzt werden. Die Analysen dieses Salzes ergaben bis jetzt, offenbar in Folge seiner Unbeständigkeit, 1—2 pCt. Salzsäure zu wenig; dagegen wurden mit dem Platindoppelsalz, welches aus der mit salzsaurem Gas versehenen Eisessiglösung auf Platinchloridzusatz in Form von schönen, gelben, gländenden Nadeln ausfällt, befriedigende Resultate erhalten.

	Berechnet für $(C_{27}H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$	Gefunden
Pt	17.38	17.03 pCt.

Ausserdem haben wir noch das chromsaure Salz dargestellt, kleine glänzende, rothbraune Nadeln, die aus der Eisessiglösung der Base auf Chromsäurezusatz ausfallen.

Aus dem β-Naphtylphenylamin und Benzoësäure entsteht in gleicher Weise unter dem Einfluss von Phosphorpentoxyd das gemischte Acridin von der Formel:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} N \\ C \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix} > C_{10}H_6,$$

wir nennen es:

Phenylbenz-β-naphtacridin: Sublimirt in fast weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 198° C. (uncorr.); liefert mit wässriger Salzsäure,

wenn diese im Ueberschuss, direkt das salzsaure Salz in schönen gelben Nadeln, die aus Wasser, wie aus Alkohol umkrystallisirt werden können, wenn einige Tropfen freier Säure zugesetzt wurden; das Salz schmilzt bei 235° C. Das Platindoppelsalz bildet glänzende, gelbe Krystallnadeln, deren Analyse 18.9 pCt. Platin finden liess; es berechnen sich für die Formel: $(C_{23}H_{15}N . HCl)_2 . PtCl_4$: 19.1 pCt. Platin.

Mit der eingehenden Untersuchung der beiden neuen Basen ist augenblicklich Hr. Brandt in meinem Laboratorium beschäftigt, und ich möchte nur noch in der Beziehung, die mich zunächst am meisten interessirt, hinzufügen, dass beide Basen beim Erhitzen mit Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr in schönen, rothen Nadeln krystallisirende Verbindungen liefern; wenn nun auch die Analysen dieser Verbindungen mit den Formeln der einfachen Additionsprodukte: $C_{27}H_{17}N . CH_3J$ und $C_{23}H_{15}N . CH_3J$, gut übereinstimmende Analysen ergeben, so möchte ich dieselben nach den Erfahrungen, die ich über die Reaction von Benzylchlorid und Phenylacridin zu machen Gelegenheit hatte, doch nicht ohne Weiteres als die reinen Additionsprodukte ansprechen: es ist nämlich nach Versuchen, die Hr. Nicolaysen in meinem Laboratorium in der verschiedensten Art angestellt hat, nicht möglich, ein Additionsprodukt von Phenylacridin mit Benzylchlorid darzustellen; beim Erhitzen der beiden Substanzen im zugeschmolzenen Rohr auf Temperaturen unter 200° C. tritt gar keine Reaktion ein, und erhitzt man höher, auf 210—220° C., dann entsteht nur salzsaures Phenylacridin! Dieses krystallisirt aus der heissen wässrigen Lösung des Röhreninhaltes (die erkalteten Röhren zeigen beim Oeffnen in der Kälte nicht den geringsten Druck) zunächst in gut ausgebildeten, tief-dunkelrothen Oktaëdern, die aber beim Umkrystallisiren aus Wasser, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt sind, die bekannten langen, gelben Nadeln des salzsauren Phenylacridins ergaben.

Ohne des Näheren auf diese noch nicht ganz abgeschlosene Untersuchung von Nicolaysen und mir einzugehen, möchte ich hier nur noch einige vorläufige Bemerkungen über die neueste Veröffentlichung Bernthsen's »Die Acridine«[1]), soweit dieselbe die alkylirten Derivate des Phenylacridins betrifft, anknüpfen.

In dieser Abhandlung (S. 23) heisst es: »Seinem ganzen Verhalten nach ist die beschriebene Acridiniumverbindung als eine quaternäre Ammoniumbase anzusehen!« Nun, ich muss gestehen, unter allen den im vorangehenden (S. 20—23) aufgeführten Eigenschaften, durch welche sich die nach dem Behandeln mit Jodmethyl erhaltene Base von reinem Phenylacridin unterscheidet, kann

[1]) Ann. Chem. Pharm. 124, S. 1 ff.

ich keine einzige entdecken, welche für ein quaternäres Ammoniumhydroxyd charakteristisch wäre! Und die S. 21 angeführte Analyse, die übrigens 0.9 pCt. Stickstoff zuviel ergeben hat, kann auch wohl kaum in's Gewicht fallen, da gleich weiter unten auf die leichte Zersetzbarkeit derselben, die schon bei 90 bis 95° C. hervortritt, hingewiesen ist, und das aus ihr dargestellte Platindoppelsalz nach dem Trocknen bei 60—70° C. die Zusammensetzung der einfachen Phenylacridinverbindung ergeben hat.

Wollte man wirklich davon absehen, dass es für den Charakter einer Ammoniumbase entscheidend ist, dass sie in Wasser löslich, in Aether dagegen unlöslich ist, und dass sie aus ihren Salzen durch Alkalien nicht abgeschieden werden kann, so könnte man das Fehlen dieser Eigenschaften für die alkylirten Chinolinderivate wenigstens doch gewiss nicht so, wie es Bernthsen (S. 24) will, von der Anwesenheit komplicirter Atomgruppen herleiten, da ja die, von den viel komplicirter zusammengesetzten Chinabasen, in deren Molekül ein Chinolinkomplex nur einen Theil ausmacht, derivirenden quaternären Ammoniumverbindungen diese Eigenschaften nicht im entferntesten eingebüsst haben. Aber auch die, bis jetzt wenigstens, immer als charakteristisch betrachtete Eigenschaft der Ammoniumhydroxyde, direkt mit Kohlensäure Salze zu bilden, müsste man aufgeben, wenn die alkylirten Derivate des Chinolins oder des Phenylacridins als Ammoniumbasen erscheinen sollen, denn auch die aus dem Jodmethyl-Additionsprodukt des letzteren (Phenylacridin) abgeschiedene Base giebt nach den Untersuchungen von Nicolaysen und mir nur im feuchten Zustand ein kohlensaures Salz, das ebenso wie das entsprechende Chinolinderivat, beim Trocknen über Schwefelsäure zugleich mit dem Wasser seine Kohlensäure verliert!

Eine chemische Grundlage zur Charakteristik der organischen Ammoniumbasen würde damit verschwunden sein, und wenn Herr Bernthsen (S. 24) sagt: »Ich verstehe unter organischen Ammoniumbasen nicht etwa nur . . . . . , sondern allgemein diejenigen Verbindungen, welche sich von dem hypothetischen Ammoniumhydroxyd, $NH_4 . OH$, durch Zersetzung der 4 Wasserstoffatome durch organische Gruppen ableiten, auch wenn . . . «, so heisst das schliesslich nichts weiter, als: eine organische Ammoniumbase ist — eine organische Ammoniumbase.

Freiburg, im Juli 1884.

---

382. G. Lunge und J. Burckhardt: Ueber Fluoresceïne der Maleïnsäure.

(Eingegangen am 7. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

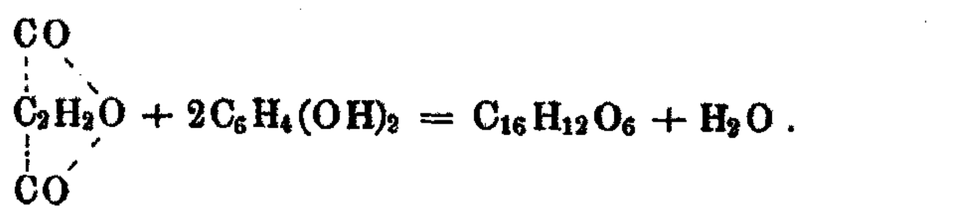
Folgendes soll nur als vorläufige Mittheilung über die Reaktionsprodukte ungesättigter zweibasischer Säuren auf Phenole dienen, welches Arbeitsfeld wir uns vorbehalten möchten.

Fumarsäure wirkt auf Phenole nur bei Anwendung von Condensationsmitteln ein. Dabei geht die Reaktion leicht zu tief und es scheinen z. B. bei Anwendung von Schwefelsäure schwefelhaltige Produkte zu entstehen, welche die weitere Untersuchung compliciren. Es wurde deshalb zur Untersuchung der Wirkung eines leichter zugänglichen Säureanhydrids aus jener Reihe geschritten, wobei die Einwirkung von Condensationsmitteln in geringerem Grade erforderlich ist, oder auch ganz entbehrt werden kann.

Durch Schmelzen von 1 Molekül Maleïnsäureanhydrid mit 2 Molekülen Resorcin während zwei Stunden bei 150° erhält man ein braunes Harz, das sich in Alkalien mit gelbgrüner Farbe löst. Die Schmelze wurde in kaltes Wasser ausgegossen und mit Wasser ausgekocht. Beim Erkalten der Lösung fiel ein gelbrother, flockiger Körper aus, der mit kaltem Wasser ausgewaschen und bis zum constanten Gewicht getrocknet wurde. Er stellte dann ein gelbrothes Pulver vor, das unter dem Mikroskop sich als aus kleinen Nädelchen bestehend erwies. Der Körper zersetzt sich über 240° ohne zu schmelzen. Er ist durch Krystallisation aus den meisten gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht gut zu reinigen; am besten noch aus einer Mischung von Aether und Alkohol, die ihn in der Wärme reichlich aufnimmt und beim Erkalten in Nädelchen auskrystallisiren lässt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren ergab die Analyse (a) von bei 60° getrockneter Substanz (b) von bei 100° getrockneter:

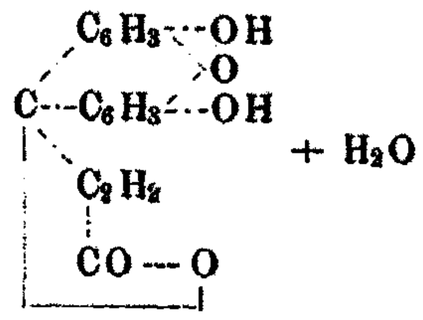
	a	b	Theorie für $C_{16}H_{12}O_6$
C	63.98	64.23	64.00 pCt.
H	5.03	4.26	4.00 »
O	—	—	32.00 »

Hiernach scheint dieser Körper, welcher mit dem wasserfreien Hämateïn isomer ist, durch Zusammentreten von zwei Molekülen Resorcin und einem Molekül Maleïnsäureanhydrids unter Austritt von Wasser zu entstehen.



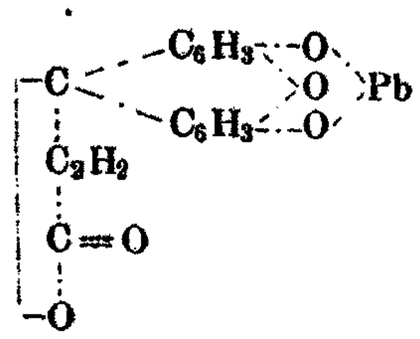
$$C_2H_2(CO)_2O + 2C_6H_4(OH)_2 = C_{16}H_{12}O_6 + H_2O\,.$$

Aus der Analyse des gleich zu beschreibenden Bleisalzes kann man schliessen, dass die Verbindung $C_{16}H_{12}O_6$ noch ein Molekül Krystallwasser enthält und dass demselben die Formel



zukommt.

Dieses Resorcin-Fluoresceïn der Maleïnsäure ist schon in Wasser, aber ziemlich schwer, löslich, besser in Alkohol und den meisten anderen indifferenten Lösungsmitteln. Seine Lösung in Alkohol ist gelbröthlich mit grünlicher Fluorescenz; mit Natronlauge oder Ammoniak versetzt entsteht eine prachtvoll fuchsinrothe Farbe mit stark grüner Fluorescenz. Durch Bleiacetat erhielt man einen rothbraunen Niederschlag, welcher mit warmem Wasser sehr lange ausgewaschen wurde. Bis zum Verschwinden der Bleireaktion in den Waschwässern kann man es nicht bringen, da das Bleisalz des Fluoresceïns in Wasser nicht ganz unlöslich ist; krystallisirt konnte dasselbe nicht erhalten werden. Die Bleibestimmung (als Sulfat) ergab im Mittel zweier Analysen 42.54 pCt. Blei. Ein Verbindung von der Formel $C_{16}H_8O_5Pb$ würde 42.50 pCt. Blei erfordern; diese könnte folgendermaassen constituirt sein:



Es wäre also bei der Bildung des Bleisalzes ein Molekül Wasser ausgetreten. Es wurde versucht, aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff das Fluoresceïn zu regeneriren, doch ohne Erfolg, da es sich dabei grossentheils zersetzte. Dabei scheint nicht etwa ein Fluorescin zu entstehen, wenigstens konnte man durch Behandlung der Lösung mit den verschiedensten Oxydationsmitteln kein Fluoresceïn regeneriren.

Auch ein Barytsalz erhält man als Niederschlag vermittelst Baryumacetats, aber ebenfalls unkrystallisirbar. Ein Silbersalz war durch Silbernitrat nicht zu erhalten, da dabei die Substanz zersetzt wurde. Thonerdesalze geben einen rosarothen, Eisenoxydsalze einen braunrothen Lack. Es sollen noch weitere Versuche zur Darstellung

von Salzen gemacht werden. Brom in Eisessig gelöst und zu der Lösung des Körpers in Eisessig gesetzt giebt damit ein Produkt, das beim Eingiessen in Wasser sich ausscheidet. Dasselbe wird noch näher untersucht werden.

Anderweitige Produkte der Einwirkung von Maleïnsäureanhydrid auf Resorcin sind bis jetzt nicht isolirt worden.

Es sind dann noch Versuche mit einigen anderen Phenolen gemacht worden, von denen vorläufig nur Folgendes erwähnt sei.

Maleïnsäureanhydrid mit α-Naphtol ohne Condensationsmittel geschmolzen scheint kein Fluoresceïn zu geben. Mit Chlorzink oder Schwefelsäure geschmolzen entsteht ein wasserlöslicher Körper, dessen alkoholische Lösung hellgelb mit dunkelgelber Fluorescenz ist; die ammoniakalische Lösung ist prachtvoll fuchsinroth mit starker, gelbrother Fluorescenz.

β-Naphtol giebt unter gleichen Umständen ein Fluoresceïn, dessen alkalische Lösung braun mit grünblauer Fluorescenz ist; Orcin eine braune Lösung mit moosgrüner Fluorescenz.

Die Untersuchung wird fortgesetzt, namentlich auch in der Richtung, ob den Holzfarbstoffen analoge Körper erhaltbar sind.

Zürich, Techn.-chem. Laborat. des Polytechnikums.

---

383. A. G. Ekstrand: Einige Derivate der Naphtoësäuren.

(Eingegangen am 8. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Anschliessend an meine früher [1]) mitgetheilten Versuche über die Darstellung einiger Mononitronaphtoësäuren habe ich jetzt versucht, die Naphtoësäuren womöglich höher zu nitriren und erlaube mir, nachstehend die diesbezüglichen Hauptresultate wie auch die einiger Chlorirungsversuche kurz darzulegen.

Um die Ausbeute an rohem Naphtonitril zu steigern, wurde zur Destillation des Gemenges von naphtalinsulfosaurem Kalium und Ferrocyankalium eine flache, gusseiserne Pfanne benutzt von 75 mm Höhe 240 mm innerem Durchmesser und oben gleich unter dem Deckel mit einem Abzugsrohre versehen. Der Deckel hatte denselben Durchmesser wie die Pfanne und konnte durch einen Bügel fast luftdicht aufgeschraubt werden, eine Anordnung, die das Reinigen des Gefässes nach dem Gebrauche sehr erleichterte. Die Erhitzung geschah durch

---

[1]) Diese Berichte XII, 1393.

Kohlenfeuer, und die Ausbeute an rohem Nitril war gegen 1/3 des angewandten naphtalinsulfosauren Kaliums.

α-Naphtoësäure und rauchende Salpetersäure.

Die Naphtoësäure wurde in kleinen Portionen zur Salpetersäure gesetzt und die durch die Reaktion hervorgebrachte Erwärmung durch Abkühlen gemässigt.

Die Reaktion war übrigens sehr heftig und von Gasentwickelung begleitet. Um alles zu lösen, wurde am Ende etwas erwärmt und die klare Lösung nachher der Ruhe überlassen. Nach einigen Tagen hatte sich ein krystallinisches Pulver abgesetzt, das, von der Mutterlauge befreit, mit Sodalösung digerirt wurde. Dabei blieb ein indifferenter Körper zurück, dessen weiter unten Erwähnung geschehen wird. Die Lösung wurde mit Chlorwasserstoffsäure gefällt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. Weil aber der Schmelzpunkt trotz wiederholten Umkrystallisirens nicht die ein chemisches Individuum kennzeichnende Schärfe zeigte, ist es sehr wahrscheinlich, dass ein Gemenge aus zwei oder mehreren Dinitrosäuren vorlag. Es ist mir jedoch nicht gelungen, mehr als die folgende Säure zu isoliren.

Dinitro-α-naphtoësäure vom Schmp. 263—265° C.

Krystallisirt aus Alkohol in kleinen Prismen oder Nadeln, ist leicht löslich in warmem Alkohol und Eisessig, schwer dagegen in Aether und Benzol, löst sich auch etwas in heissem Wasser und lässt sich in gelblich weissen Nadeln sublimiren. Der Schmelzpunkt wurde an einer Säure bestimmt, die aus dem unten beschriebenen Aethyläther wiedergewonnen war, und lag bei 263—265° C. (uncorr.).

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{10}H_5(NO_2)_2COOH$
C	50.0	—	50.4 pCt.
H	2.6	—	2.3 »
N	—	10.87	10.7 »

Das Calciumsalz, $(C_{10}H_5(NO_2)_2COO)_2Ca + 3H_2O$, krystallisirt in weichen Nadeln, die in warmem Wasser ziemlich leicht löslich sind, bei gewöhnlicher Temperatur aber 138 Theile Wasser erfordern. Das im Exsiccator getrocknete Salz verlor beim Erhitzen auf 140° C. 8.8 pCt. Wasser; berechnet 8.8 pCt. Das wasserfreie Salz gab 7.0 pCt. Calcium; berechnet 7.1 pCt.

Der Aethyläther, $C_{10}H_5(NO_2)_2COOC_2H_5$, wurde durch mehrstündiges Erhitzen von Silberdinitronaphtoat mit Jodäthyl im zugeschmolzenen Rohre auf dem Wasserbade erhalten und krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln. Schmp. 143° C. (uncorr.).

	Gefunden	Berechnet
C	53.6	53.8 pCt.
H	3.9	3.4 »

Ausser einer oder mehreren Dinitronaphtoësäuren bildete sich bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf α-Naphtoësäure, wie oben bemerkt, auch ein indifferenter Körper. Durch Alkohol konnte derselbe in zwei getrennt werden, deren einer mit dem Schmp. 155° bis 160° leicht löslich, der andere mit dem Schmp. 170° schwer löslich war. Eine Analyse des Produktes gab Zahlen, die ziemlich gut für das Dinitronaphtalin passten. Von den drei bekannten Dinitronaphtalinen schmilzt das eine bei 144°, das andere bei 170° und das dritte bei 212° (Beilstein's Handbuch). Das obige Gemisch enthält somit wenigstens eins der schon bekannten Dinitronaphtaline. Ob auch das vom Schmp. 144° oder ein neues darin enthalten war, ist noch nicht untersucht worden.

Durch rauchende Salpetersäure wird also α-Naphtoësäure, und zwar bei gelinder Erwärmung, zum grössten Theile zersetzt, indem sich Kohlensäure abspaltet und Dinitronaphtalin bildet.

Es ist zu beklagen, dass Hr. Graeff, der sich mit der Untersuchung verschiedener Nitroderivate der Naphtoësäuren sehr erfolgreich beschäftigt hat, nicht hinreichendes Material unter Händen gehabt um die Nitro-α-naphtoësäure vom Schmp. 255° C.[1]) analysiren zu können. Es ist nämlich nicht die Möglichkeit ausgeschlossen, dass hier eine Dinitro-α-naphtoësäure vorliegt, vielleicht identisch mit der oben von mir beschriebenen. Der Unterschied der Schmelzpunkte ist nicht gross, und die kleine Menge, die Graeff zur Verfügung hatte, machte natürlich die Reindarstellung sehr schwierig.

β-Naphtoësäure und rauchende Salpetersäure.

Es wurde genau so verfahren wie für die α-Naphtoësäure angegeben ist, und die nach einiger Zeit ausgeschiedene Krystallmasse wie dort angegeben behandelt. Es zeigte sich dann, dass ein Gemenge aus mehreren Dinitro-β-naphtoësäuren, aber kein Dinitronaphtalin gebildet war. Die β-Naphtoësäure ist somit widerstandsfähiger gegen rauchende Salpetersäure als die α-Säure. Die Trennung der gebildeten Säuren bot besondere Schwierigkeiten, weil die Calciumsalze, die sonst wegen der verschiedenen Löslichkeit anzuwenden sind, hier ihren Dienst versagten, indem die durch Kochen der Säuren mit Calciumcarbonat und Wasser entstandenen Salze keinen für die Trennung benutzbaren Unterschied aufwiesen. In Alkohol und anderen Lösungsmitteln waren die Säuren auch gleich viel löslich und es blieb nur

[1]) Diese Berichte XVI, 2252.

übrig, eine mechanische Trennung zu versuchen. Durch langsames Anschiessen aus einer alkoholischen Lösung wurden zwei Gattungen von Krystallen erhalten, theils kleine, harte Prismen, theils lange, wollige Nadeln, die möglichst getrennt und durch Umkrystallisiren weiter gereinigt wurden. Es ist mir so gelungen, zwei wohl charakterisirte Säuren zu erhalten.

Dinitro-β-naphtoësäure vom Schmp. 226° C.

Sie bildet lange, feine, seideglänzende Nadeln, die oft zu grossen Büscheln vereinigt sind, ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, wenig in Benzol. Schmp. 226° (uncorr.)

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_5(NO_2)_2COOH$.
C	50.1	50.4 pCt.
H	2.6	2.3 »

Der Aethyläther, bereitet wie derjenige der Dinitro-α-naphtoësäure, bildet lange, seideglänzende verfilzte Nadeln, die in warmem Alkohol leicht löslich sind, beim Erkalten aber die ganze Lösung zum Erstarren bringen Schmp. 141° C. (uncorr.).

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_5(NO_2)_2COOC_2H_5$
C	53.7	53.8 pCt.
H	3.7	3.4 »

Dinitro-β-naphtoësäure vom Schmp. 248° C.

Diese Säure bildet kleine, harte, rektanguläre Prismen, die in warmem Alkohol, Eisessig und Aether leicht, in Benzol aber schwer löslich sind. Schmp. 248° (uncorr.).

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_5(NO_2)_2COOH$
C	50.3	50.4 pCt.
H	2.8	2.3 »

Das Calciumsalz bildet hübsche, prismatische Nadeln, die in heissem Wasser ziemlich leicht löslich sind. Bei 140° getrocknet, gab das Salz 7.0 pCt. Calcium (ber. 7.1 pCt.).

Der Aethyläther bildet kleine, harte, keilförmige Krystalle die in kaltem, wie in heissem Alkohol ziemlich schwer löslich sind. Schmp. 165° (uncorr.).

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_5(NO_2)_2COOC_2H_5$
C	53.6	53.8 pCt.
H	3.8	3.4 »

Chlorderivate der Naphtoësäuren.

Von diesen sind bis jetzt keine bekannt, und ich habe daher einige Versuche gemacht, das Verhalten des Chlors zu den beiden Säuren zu studiren.

Monochlor-α-naphtonitril vom Schmp. 145° C.

Das α-Naphtonitril wurde in Schwefelkohlenstoff gelöst, etwas Jod zugesetzt und Chlorgas bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Sättigung eingeleitet. Die Lösung wurde nachher zur Verjagung des Lösungsmittels erhitzt und der Rückstand nach Waschen mit schwefliger Säure aus Alkohol umkrystallisirt, wobei die Verbindung in grossen gelben Nadeln anschoss, die bei 145° schmolzen. Bei Anwendung des Eisessigs statt des Schwefelkohlenstoffes wurde das Chlornitril in weissen Nadeln von anscheinend demselben Schmelzpunkt erhalten. Die gelbe Farbe rührt also wahrscheinlich von einer kleinen Beimengung her. Die Ausbeute war bei Anwendung von Schwefelkohlenstoff sehr gut.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6ClCN$
C	69.8	70.4 pCt.
H	3.5	3.2 »

Beim Einleiten von Chlorgas in eine heisse essigsaure Lösung des Nitrils entstehen auch schmierige Produkte, die nach einer Analyse Dichlorderivate enthalten, aber nicht weiter untersucht worden sind.

Monochlor-α-naphtoësäure vom Schmp. 245° C.

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

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_6Cl.COOH$
C	63.9	63.9 pCt.
H	3.6	3.4 »

Das Calciumsalz, $(C_{10}H_6ClCOO)_2Ca + 2H_2O$, bildet farblose Nadeln, die bei gewöhnlicher Temperatur 116 Theile Wasser zur Lösung erfordern. Das zwischen Löschpapier getrocknete Salz verlor beim Erhitzen auf 160° C. 7.1 pCt. Wasser, berechnet 7.4 pCt. Das wasserfreie Salz gab 9.0 pCt. Calcium, berechnet 8.8 pCt.

Der Aethyläther krystallisirt aus Alkohol in quadratischen Tafeln, Schmp. 42° C.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_6Cl.COOC_2H_5$
C	66.3	66.5 pCt.
H	4.8	4.7 »

Dichlor-β-naphtoësäure vom Schmp. 291° C.

β-Naphtoësäure wurde in Eisessig unter Zusatz von etwas Jod gelöst und Chlorgas in die heisse Lösung eingeleitet. Bald begann ungeachtet des Kochens eine Krystallausscheidung, das Einleiten wurde jedoch bis zum starken Vorwalten des Chlors fortgesetzt. Nach dem Erkalten wurde die Krystallmasse von der Mutterlauge getrennt und mit Alkohol gekocht. Es zeigte sich jetzt, dass das erhaltene Produkt zwei oder mehrere Chlorderivate enthielt, eins im Alkohol leicht, das andere in demselben schwer löslich. Nach wiederholtem Auskochen mit kleineren Mengen Alkohol, blieb eine Verbindung zurück, die bei 291° (uncorr.) schmolz und sich als eine Dichlornaphtoësäure erwies. Die Säure ist sehr schwer löslich in Alkohol und krystallisirt daraus in farblosen Nadeln; in Eisessig ist sie noch schwerer löslich; sublimirt leicht in weissen Nadeln.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_5Cl_2COOH$
C	54.9	54.7 pCt.
H	2.8	2.5 »

Das Calciumsalz, $(C_{10}H_5Cl_2COO)_2Ca + 2^1/_2H_2O$, krystallisirt in kleinen Prismen, die bei gewöhnlicher Temperatur 3018 Theile Wasser zur Lösung erfordern. Die lufttrockene Substanz verlor beim Erhitzen auf 140° 8.4 pCt. Wasser, berechnet 8.0 pCt. Das wasserfreie Salz gab 7.6 pCt. Calcium, berechnet 7.7 pCt.

Der Aethyläther krystallisirt aus Alkohol in langen Nädelchen. Schmelzpunkt 66° C.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_5Cl_2COOC_2H_5$
C	57.8	57.9 pCt.
H	3.8	3.7 »

Bei der Einwirkung des Chlors in Eisessiglösung bildet sich von der α-Naphtoësäure hauptsächlich, wenn nicht ausschliesslich ein Monochlorderivat, von der β-Naphtoësäure dagegen ein Gemisch aus Mono- und Dichlorderivaten, wie ich mich durch Analyse überzeugt habe. Wegen der grossen Aehnlichkeit der gebildeten Produkte ist es mir bis jetzt gelungen, nur die oben genannte Dichlornaphtoësäure in reinem Zustande zu isoliren.

Upsala. Universitätslaboratorium, Juli 1884.

384. Br. Pawlewski: Ueber die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf eine Mischung von Alkoholen der Fettreihe mit Aethylchlorocarbonat.

(Eingegangen am 9. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Vor kurzer Zeit berichtete ich [1]), dass bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf eine Mischung von Phenol und Aethylchlorocarbonat Phenylaethylcarbonat entsteht. Bei dieser Reaktion tritt also der Wasserstoff des Phenolhydroxyls mit dem Chloratome des Aethylchlorocarbonats in Form von Chlorwasserstoff aus. Der Verlauf dieser Reaktion lässt sich durch folgendes Schema darstellen:

$$C_6H_5 . OH + Cl . CO_2 . C_2H_5 = C_6H_5 . O . CO_2 . C_2H_5 + HCl.$$

Dass wirklich die Reaktion nach obigem Schema vor sich geht, dies bestätigt das erhaltene Resultat für Alkohole der Fettreihe, welches ich weiter unten folgen lasse.

In meiner vorigen Arbeit glaubte ich behaupten zu können, dass Aluminiumchlorid verschieden einwirke auf eine Mischung von Alkoholen der Fettreihe und Aethylchlorocarbonat, als bei Phenol. Dieser Unterschied ist jedoch scheinbar, er basirt auf der Bildung einer intermediären Verbindung, welche ich näher nicht untersucht habe, auf einer geringeren Energie der Reaktion -- im Grunde jedoch verläuft die Reaktion so hier, wie auch beim Phenol ganz analog.

Wenn man zu einer Mischung (im Molekularverhältniss) von Propylalkohol und Aethylchlorocarbonat nach und nach Aluminiumchlorid zufügt, beobachtet man, dass sich das Aluminiumchlorid sehr leicht auflöst, die Flüssigkeit erwärmt sich erst beim Hinzufügen grösserer Quantitäten dieses Körpers zum deutlichen Sieden, wobei Chlorwasserstoff nur in sehr geringer Menge frei wird. Nach Zugabe eines beträchtlichen Ueberschusses von Aluminiumchlorid wurde die ganze Masse mehrere Stunden in Ruhe stehen gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit erstarrte die Masse krystallinisch — in der amorphen Masse sind viele Krystalle eingeschlossen, dicke, quadratische Tafeln. Der gefüllte Kolben wurde mit einem aufrecht gerichteten Kühler verbunden und im Wasserbade erwärmt. Erst dann tritt sehr lebhafte Reaktion ein, es scheidet sich reichlich Chlorwasserstoff aus, welcher noch unzerlegtes Aethylchlorocarbonat mit sich reisst. Die ganze Masse löst sich schnell auf, das Entweichen von Chlorwasserstoff lässt nach kurzer Zeit nach. Das sehr angenehm nach Säureestern riechende Reaktionsprodukt wurde mit Wasser und 10 pCt. Chlorwasserstoffsäure zerlegt. Die hellbraune Flüssigkeit wurde vermittels eines Scheidetrichters getrennt, mit gebranntem Kupfersulfat getrocknet, filtrirt und der Destillation

[1]) Diese Berichte XVII, 1205.

unterworfen. Der Haupttheil ging zwischen 100—150° über. Diese Flüssigkeit gab nach wiederholter Destillation folgende Fraktionen:

I) 130—140°, II) 140—145°, III) 145—150°.

In der zweiten Fraktion (140—145°) ist die Hauptmenge des Reaktionsproduktes enthalten, und diese wurde näher untersucht:

Die Analysen gaben folgende Zahlen, die mit der Formel des Aethylpropylcarbonats $C_6H_{12}O_3$ ganz gut übereinstimmen — nämlich:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet
C	54.38	54.42	54.54 pCt.
H	9.02	9.03	9.09 »

In meinem Apparate [1]) zeigt sie einen fast constanten Siedepunkt = 145.6° (corrigirt); das specifische Gewicht beträgt = 0.9532 bei 20°, oder d^{20}_{4} = 0.9516.

Vergleichen wir diesen Ester mit anderen ähnlichen Carbonaten, so erhalten wir als Differenzen in den Siedepunkten folgende Zahlen:

	Siedepunkt	Differenz
$CH_3 . O . CO_2 . C_2H_5$	109.2°	= 21.6°
$CH_3 . O . CO_2 . C_3H_7$	130.8°	
$C_2H_5 . O . CO_2 . C_3H_7$	145.6°	= 22.6°.
$C_3H_7 . O . CO_2 . C_3H_7$	168.2°	

Die analytischen Daten, wie auch der Siedepunkt, führen zu dem Schlusse, dass der im Rede stehende Körper unzweifelhaft das, wahrscheinlich noch nicht erhaltene, Aethylpropylcarbonat ist. Seine Entstehung lässt sich durch folgende Formel veranschaulichen:

$$C_3H_7 . OH + Cl . CO_2 . C_2H_5 = C_3H_7 . O . CO_2 . C_2H_5 + HCl.$$

Es verhält sich demnach bei dieser Reaktion sowohl das Wasserstoffatom im Hydroxyl der fetten Alkohole, wie auch das Wasserstoffatom der Phenole identisch, es lässt sich leicht eliminiren.

Eine ähnliche Reaktion beabsichtige ich zur Darstellung von Anisol, Phenäthol u. s. w. zu verwenden.

Lemberg (Lwów), im Juli 1884. Chem.-Technisches Laboratorium der K. K. technischen Hochschule.

[1]) Diese Berichte XIV, 88.

385. Evan Gunter: Ueber Bromxylylsäure und Oxyxylylsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Universitäts-Laboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 10. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Soll.)

Ich habe mir die Aufgabe gestellt, die von Süssenguth dargestellte »Monobrompseudocumolsäure« (Ann. Chem. Pharm. 215, p. 244) näher zu untersuchen, namentlich deren Constitution festzustellen und die sich ableitende Oxysäure darzustellen.

Obwohl meine Arbeit noch nicht völlig zum Abschluss gelangt ist, erlaube ich mir jetzt schon der Gesellschaft einige Mittheilungen daraus zu machen, um mir die weitere Bearbeitung dieses Kapitels zu reserviren.

Süssenguth's »Monobrompseudocumolsäure« ist eine »Bromxylylsäure«. Sie giebt mit Natriumamalgam »Xylylsäure«. (Diese Säure schmolz bei 126° und lieferte beim Erhitzen mit Salzsäure auf 220° »Metaxylol«, welches durch sein bei 176° schmelzendes Trinitroderivat identificirt wurde.) Mit der »Monobrompseudocumolsäure« ist die bei 174° schmelzende Monobromxylylsäure identisch, welche durch Bromiren von Xylylsäure in Eisessig gewonnen wird.

Beim möglichst gelinden Schmelzen der »Monobrompseudocumolsäure« mit Kaliumhydroxyd (nämlich Erhitzen bis zur eben eintretenden heftigen Reaktion und sofortiges Mässigen der letzteren durch bereit gehaltenes Kaliumhydroxyd) wird wesentlich eine bei 170.5° schmelzende, Eisenchlorid nicht bläuende, mit Wasserdämpfen nur spurweise flüchtige Oxysäure (A) gebildet. Daneben entsteht aber eine eisenbläuende, mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtige Oxysäure (B), die bei circa 144° schmilzt, und endlich (wenigstens mitunter) eine aus Wasser sehr schön krystallisirende, bei 153° schmelzende Oxysäure (C), die Eisenchlorid nicht bläut.

Oxysäure (A), Schmelzpunkt 170.5°, wird durch Salzsäure bei 200—210° nicht gespalten. Wenn sie normal aus der Monobromxylylsäure entstanden ist, die sich aus Monobrompseudocumol bilden kann, muss sie die Constitution

$$C_6H_2.\overset{1}{O}H.\overset{2}{C}H_3.\overset{4}{C}H_3.\overset{5}{C}OOH$$

besitzen.

Oxysäure (B), vom ungefähren Schmelzpunkt 144°, bläut sich mit Eisenchlorid und wird beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200—210° vollständig in Kohlensäure und Paraxylenol gespalten. Danach muss ihr die Constitution

$$C_6H_2.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{O}H.\overset{3}{C}OOH.\overset{4}{C}H_3$$

zukommen.

Aus der Oxysäure (C), Schmelzpunkt 153°, wird durch Salzsäure bei 200—210° Paraxylenol abgespalten. Danach müsste man dieser nicht eisenbläuenden Säure die Constitution

$$C_6H_2.\overset{1}{O}H.\overset{2}{C}H_3.\overset{4}{C}OOH.\overset{5}{C}H_3$$

zuschreiben. Bei dieser nie ganz vollständigen Spaltung treten indess Anomalien auf, die noch weiterer Untersuchung bedürfen.

Ich muss hiernach entweder annehmen, dass bei der allerdings auffallend heftigen Einwirkung des schmelzenden Kaliumhydroxyds auf die Bromxylylsäure intermolekulare Umlagerungen stattfinden, oder dass die Bromxylylsäure noch isomere Säuren beigemengt enthielt. Letzteres ist freilich kaum denkbar, da die Säure durchaus constant bei 174° schmolz und ein ganz homogenes, gut krystallisirendes Baryum- resp. Calciumsalz bildete.

Eine Monobromparaxylylsäure erhielt ich durch Bromiren der Paraxylylsäure; aus verdünntem Alkohol krystallisirt sie in feinen, weissen Nadeln, Schmelzpunkt 189°, leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

Baryumsalz krystallisirt in derben, zu Drusen vereinigten weissen Nadeln, mässig leicht löslich in Wasser.

Calciumsalz in büschelförmigen farblosen, in heissem Wasser leicht löslichen Prismen.

Cadmiumsalz in Wasser leicht löslichen flachen weissen Prismen.

Kaliumsalz in Wasser leicht löslichen zusammenhängenden kleinen Nadeln und Kupfersalz in kleinen hellblauen rhombischen Tafeln.

Zur Beendigung dieser bisher zu keinem Abschluss gekommenen Arbeiten wird es nothwendig sein, die Oxyxylylsäuren auch auf anderem Wege zu gewinnen. Ich beabsichtige, zunächst Nitropseudocumol zu oxydiren, die entstandenen Nitrosäuren eventuell zu trennen und in die Oxyxylylsäuren überzuführen.

386. E. Schulze und E. Bosshard: Ueber das optische Verhalten einiger Amidosäuren.

(Eingegangen am 12. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Soll.)

Beschäftigt mit Untersuchung der Amidosäuren, welche bei Zersetzung des Conglutins (der aus Lupinensamen darstellbaren Eiweissubstanz) durch Salzsäure und durch Barytwasser entstehen, haben wir dieselben auch auf ihr optisches Verhalten geprüft.

Diejenigen Amidosäuren, welche beim Erhitzen der genannten Eiweisssubstanz mit Salzsäure erhalten wurden, zeigten optische Wirksamkeit. Das Leucin drehte in salzsaurer Lösung nach rechts, das Tyrosin unter den gleichen Versuchsbedingungen nach links; die für das specifische Drehungsvermögen berechneten Zahlen lagen den für diese Amidosäuren von J. Mauthner[1]) gefundenen sehr nahe. Die Glutaminsäure erwies sich in salzsaurer Lösung als rechtsdrehend, entsprechend den früher von Ritthausen[2]) gemachten Angaben.

Bei der Spaltung des Conglutins durch Barytwasser erhielten wir dagegen ein Tyrosin, ein Leucin und eine Glutaminsäure, welche optisch inaktiv sind, sowohl in salzsaurer, wie in alkalischer Lösung. Leucin und Glutaminsäure wurden mit demselben Resultat, auch in wässeriger Lösung geprüft; beim Tyrosin haben wir dies wegen der Schwerlöslichkeit desselben unterlassen.

Auch in Bezug auf den Grad der Löslichkeit in Wasser zeigten sich Differenzen zwischen diesen Amidosäuren und den optisch aktiven Präparaten. Näheres darüber soll in einer ausführlichen Abhandlung mitgetheilt werden.

Zürich, agriculturchem. Laboratorium des Polytechnicums.

---

[1]) Zeitschrift für physiolog. Chemie VII, 222 und Jahresbericht für Thierchemie 1882, 81.

[2]) Journal für praktische Chemie 107, 239. (Ritthausen hat eine Lösung von Glutaminsäure in verdünnter Salpetersäure untersucht.)

387. J. Wieland: Ueber elektrolytische Bestimmungen.

(Eingegangen am 11. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Beim Auftauchen einer neuen analytischen Methode liegt die Gefahr nahe, dass bei der Freude am Neuen neben wirklichen Verbesserungen auch Bestimmungen in das Bereich der Methode gezogen werden, die weit besser nach der bisherigen Uebung ausgeführt würden. Das war bei der Maassanalyse der Fall und liegt auch bei der augenblicklich beliebten elektrolytischen Methode nahe. Ich habe es mir daher zur Aufgabe gestellt, die zahlreich vorgeschlagenen elektrolytischen Bestimmungen auf ihre Brauchbarkeit zu prüfen und erlaube mir der Gesellschaft meine bisherigen Erfahrungen in Kürze mitzutheilen.

Eisen lässt sich nach Classen[1]) in oxalsaurer Lösung ganz gut bestimmen; es fällt sehr schön compakt mit stahlgrauer Farbe.

Die Bestimmung des Mangan in derselben Weise[2]) ist jedoch weniger zu empfehlen. Es entsteht nämlich auch an der negativen Elektrode ein schwarzer Beschlag, der sich theilweise in verdünnter Schwefelsäure unter Aufbrausen löst, also jedenfalls kein reines Superoxyd ist. Auch ist das ausgeschiedene Mangansuperoxyd selbst nach sorgfältigem Auswaschen stets kalihaltig. Befriedigende Resultate liefert jedoch die Manganbestimmung in schwefelsaurer Lösung nach Riche[3]). Das nach dieser Methode abgeschiedene Mangansuperoxyd ist blättrig und daher leicht auszuwaschen. Eine salpetersaure Lösung ist jedoch nicht zu empfehlen, da sich in diesem Falle immer etwas Mangansuperoxyd beim Filtriren löst.

Eine Trennung von Eisen und Mangan[4]) gründet Classen darauf, dass bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses von oxalsaurem Ammon oder Kali das Mangan erst dann fallen soll, wenn der grösste Theil des Eisens abgeschieden und mehr als die Hälfte des oxalsauren Ammons zersetzt sei. Es gelang mir jedoch nie, selbst bei peinlicher Einhaltung von Classen's Vorschriften und bei Anwesenheit von sehr wenig Mangan eine befriedigende Trennung zu erzielen; immer enthielt das Mangansuperoxyd, welches schon nach kurzer Zeit auszufallen begann, bedeutende Mengen von Eisen. Da Classen keine genauen Angaben über die anzuwendende Stromstärke macht, führte ich eine Reihe von Versuchen bei verschiedenen Stromstärken, nämlich von 3—8 Bunsen'schen Elementen (960—3170 ccm Knallgas per Stunde) aus. Auch der Zusatz von oxalsaurem Ammon

---

[1]) Diese Berichte XIV, 1625.
[2]) Diese Berichte XIV, 1626.
[3]) Compt. rend. 85, 226. — Fresenius, Zeitschr. 17, 216.
[4]) Diese Berichte XIV, 1630; XIV, 2771.

und Kali und die Manganmengen wurden in mannigfacher Weise abgeändert.

Auf dasselbe Verhalten gründet Classen auch eine Trennung von Eisen und Aluminium[1]). Hier tritt der entgegengesetzte Fall ein; man erhält nämlich stets einige Milligramme Eisen zu viel, da auch etwas Aluminium am negativen Pol mit dem Eisen ausfällt.

Blei als solches aus alkalischer Lösung abzuscheiden, wie Parodi und Mascazini[2]) angeben, ist nicht zu empfehlen, da sich das metallische Blei ausserordentlich leicht oxydirt und das Trocknen daher mit grossen Schwierigkeiten verbunden ist. Geringe Mengen von Blei lassen sich dagegen sehr gut aus salpetersaurer Lösung nach Riche[3]) abscheiden. Bei grösseren Mengen (0.6 g Blei) treten jedoch leicht Verluste ein, da das Bleisuperoxyd nicht fest haftet. Es empfiehlt sich, nicht zu starke Ströme zur Fällung anzuwenden.

Cadmium scheidet sich bei Anwendung einer Thermosäule, welche 250 ccm Knallgas per Stunde = 0.4 Ampère liefert, aus oxalsaurer Lösung[4]) sehr schwammig ab und oxydirt sich dann leicht beim Trocknen. Schwächt man aber den Strom durch Einschalten von Widerstand auf 0.05 Ampère ab, so scheidet sich das Cadmium, wenn in nicht zu grosser Menge (bis 0.3 g) vorhanden, in genügend compakter Form ab. Als negative Elektrode diente bei diesem und den übrigen Versuchen eine Platinschale von circa 150 ccm Inhalt. Sehr schön fällt das Cadmium auch bei stärkeren Strömen aus cyankalischer[5]) Lösung (Beilstein und Jawein) und aus schwach schwefelsaurer Lösung[6]) (Luckow, Smith).

Wismuth[7]) elektrolytisch zu bestimmen, bietet wegen seiner grossen Neigung sich schwammig abzuscheiden und basische Salze zu bilden, grosse Schwierigkeiten. Nur bei ganz schwachen Strömen (0.01—0.05 Ampère) gelingt es, das Wismuth aus oxalsaurer oder salpetersaurer Lösung in compaktem Zustande zu erhalten; die Fällung ist aber dann eine sehr langsame.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

München. Laboratorium der techn. Hochschule.

---

[1]) Diese Berichte XIV, 1630.
[2]) Gazz. chim. ital. 8, 6, 255. — Fresenius, Zeitschr. 15, 588.
[3]) Ann. d. chim. et d. phys. (5. sér), 13, 508. Fresenius, Zeitschr. 21, 116.
[4]) Diese Berichte XIV, 1628.
[5]) Diese Berichte XII, 759.
[6]) Fresenius, Zeitschr. 19, 16; 21, 259; americ. chem. journ. 2, 41.
[7]) Diese Berichte XIV, 1626.

388. P. Klingel: Ueber Amidoacetophenon und verwandte Körper.

(Eingegangen am 12. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Wie Versuche des Herrn Higgin [1]) im hiesigen Laboratorium zeigen, entstehen beim Erhitzen von Anilin und Chlorzink mit überschüssigem Benzoylchlorid ein benzoylirtes Amidobenzophenon, aus dem sich das Amidobenzophenon leicht darstellen lässt.

Aufgefordert von Herrn Prof. Merz, beschäftige ich mich seit einiger Zeit mit Versuchen, um in den Kern aromatischer Basen für Wasserstoff auch direkt Fettsäureradikale, vor allem aus das Radikal der Essigsäure einzuführen.

Die Acetylderivate bieten eben, wegen des leicht zu beschaffenden Ausgangsmateriales und wegen ihrer Beziehungen zur Indigogruppe, ein besonderes Interesse.

Zunächst habe ich Anilin und Chlorzink mit Eisessig erhitzt ohne aber, wenigstens bis jetzt, ein verwerthbares Resultat zu erzielen; bessere Dienste leistete Essigsäureanhydrid.

Das Gemenge von Anilin und Chlorzink mit überschüssigem Anhydrid wurde mehrstündig unter Rückfluss gekocht. Hierbei entstand sehr reichlich die Acetylverbindung einer Base, welche sich durch Erhitzen mit Salzsäure, Zusatz von Lauge u. s. w. unschwer rein erhalten liess, alle Eigenschaften des Paraamidoacetophenons von Drewsen [2]) zeigte, so in langen, verflachten, fächerförmig geordneten, glänzenden Nadeln krystallisirte und bei 105° schmolz, Drewsen giebt 106° an.

Auch stimmte die Analyse meiner Base auf die erwartete Formel: $C_8H_9NO = CH_3 . CO . C_6H_4 . NH_2$; und ist dieses Ergebniss durch die Untersuchung ihres wohl charakteristischen, in feinen, gelben Nadeln krystallisirenden Platindoppelsalzes, $(C_8H_9NO . HCl)_2PtCl_4$, bestätigt worden.

Ganz ebenso wie das Amidoacetophenon habe ich ein im Kern acetylirtes *o*-Toluidin dargestellt.

Das Acetyl-*o*-amidotoluol bildet beim raschen Krystallisiren Nadeln, beim langsamen Prismen; es schmilzt bei 102°. Sein wenig lösliches Platindoppelsalz erhält man in feinen gelben Nadeln.

Analysenergebnissen gemäss den Formeln: $C_9H_{11}HN = CH_3 . CO . C_7H_6 . NH_2$ und $(C_9H_{11}NO . HCl)_2PtCl_4$.

---

[1]) Diese Berichte XII, 679 und XV, 1451.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 212, 163.

Mehr Schwierigkeiten bietet die Darstellung eines Acetyl-*p*-amidotoluols.

Doch hoffe ich über diese, sowie verwandte andere Versuche später ausführlich zu berichten, und ist daher der hauptsächliche Zweck meiner gegenwärtigen Mittheilung, mir das betreffende Gebiet zu wahren.

Universität Zürich, Laboratorium des Herrn Prof. Merz.

---

389. K. Birnbaum: Ueber die Zusammensetzung des Wassers der neuen Mineralquellen in Freyersbach (im Renchthal, Baden).

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Polytechnikums in Karlsruhe.]

(Eingegangen am 13. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Bei Gelegenheit der Fundamentirung des kürzlich fertig gewordenen neuen Badhôtels in Freyersbach traten unmittelbar neben einander drei Quellen zu Tage. Dieselben wurden durch sorgfältige Fassung von einander getrennt und liefern jetzt regelmässig eine sehr bedeutende Menge von Mineralwasser. Der Besitzer des Bades, Herr Josef Mayer, forderte mich auf, das Wasser dieser neuen Quellen einer umfassenden Analyse zu unterwerfen. Dieser Aufforderung folgte ich um so lieber, als es nicht uninteressant war, festzustellen, ob diese Quellen ein anderes Wasser lieferten als diejenigen, welche Bunsen [1]) am gleichen Orte früher untersucht hat. Es zeigte sich, dass das Wasser der neuen Quellen eine ähnliche Zusammensetzung besitzt, wie die von Bunsen untersuchten. Aber nicht allein in dem quantitativen Verhältniss der Bestandttheile ist ein Unterschied zu bemerken, sehr wesentlich unterscheidend ist ein zum Theil nicht unbedeutender Gehalt an Lithiumsalzen in den neuen Quellen, den Bunsen in seinen Mittheilungen über die früheren Analysen nicht erwähnte.

Die folgenden Zahlen wurden beobachtet unter genauer Befolgung der von Bunsen angegebenen Methode der Mineralwasseranalysen, die auf Veranlassung des Grossherzoglich Badischen Ministeriums ausgeführt wurden.

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1871, Bd. 10, S. 391 ff.

In 10000 g Wasser sind enthalten Gramm:

	Alfred's Quelle	Friedrich's Quelle	Lithion's Quelle
Ferrobicarbonat	0.4410	0.5875	0.3040
Calciumbicarbonat	10.3995	15.2750	15.2425
Magnesiumbicarbonat	3.0778	4.4949	4.6233
Tricalciumphosphat	0.0500	0.0075	Spur
Calciumsulfat	0.0843	0.1465	0.1197
Kaliumsulfat	0.3369	2.3962	2.7954
Natriumsulfat	6.2008	6.9940	6.5662
Natriumbicarbonat	1.0206	2.3499	2.1930
Chlormagnesium	0.2426	0.1967	0.2869
Chlorlithium	0.0917	0.1300	0.1754
Kieselsäure	0.9308	1.0841	1.0236
Kohlensäure	16.7847	19.7149	16.6063
Stickstoff	0.0130	1.5525	0.0161
Summa	40.1737	54.9297	49.9524

In 10000 g Wasser sind an gasförmigen Bestandtheilen in Cubikcentimetern enthalten:

	Alfred's Quelle	Friedrich's Quelle	Lithion's Quelle
Gesammtkohlensäure	13 434.9	17 219.5	15 546.2
Halb gebundene Kohlensäure	2 447.2	3 594.0	3 548.3
Halb u. ganz gebund. Kohlensäure	4 894.4	7 188.0	7 096.6
Freie Kohlensäure	8 540.5	10 031.5	8 449.6
Stickstoff	10.3	1 235.9	12.8
Temperatur des Wassers bei 10.4° C. Lufttemperatur	11.7° C.	11.6° C.	11.5° C.
Specifisches Gewicht bei 12° C.	1.0025	1.0035	1.0025

Karlsruhe, im Juli 1884.

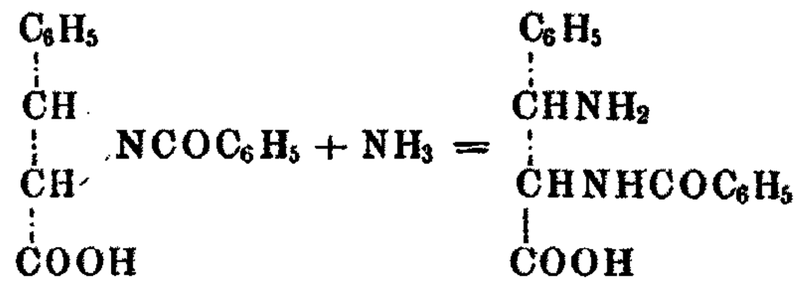
390. J. Plöchl: Ueber einige Derivate der Benzoylimidozimmtsäure.

[Zweite Abhandlung.][1])

(Eingegangen am 14. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

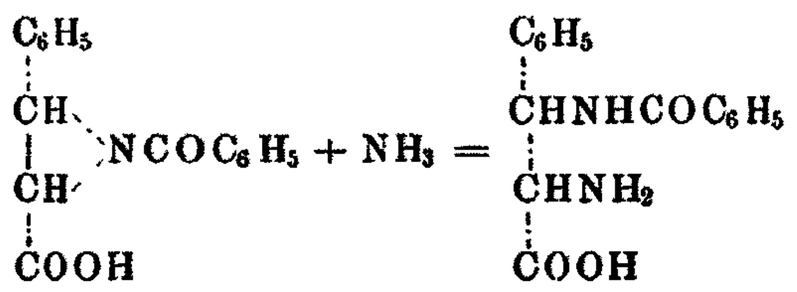
In einer früheren Mittheilung wurde eine eigenthümliche Condensation der Hippursäure mit Benzaldehyd beschrieben, deren Resultat die Bildung der Benzoylimidozimmtsäure war; im weiteren Verlauf derselben Abhandlung wurde gezeigt, dass diese Säure bei energischer Einwirkung von Mineralsäuren oder Alkalien unter Abspaltung des Benzoyls als Benzoësäure und des Stickstoffs in Form von Ammoniak Phenylglycidsäure liefert.

Die seinerzeit für die Benzoylimidozimmtsäure und ihr Derivat, die Phenylglycidsäure, aufgestellten Constitutionsformeln erhalten durch das Studium der Einwirkungsprodukte von Ammoniak auf die erste noch weitere wesentliche Anhaltspunkte. Man konnte nämlich bei Annahme gegebener Strukturformel mit grosser Wahrscheinlichkeit voraussehen, dass die Benzoylimidozimmtsäure die Bestandtheile von Ammoniak addiren werde etwa im Sinne nachstehender Gleichungen:



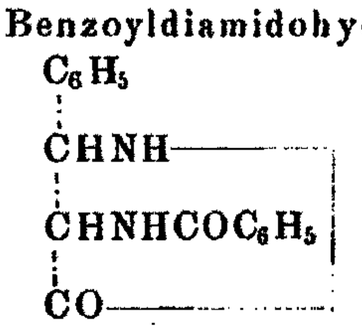
I. $C_6H_5CH(NCOC_6H_5)CH(COOH) + NH_3 = C_6H_5CHNH_2CHNHCOC_6H_5COOH$

oder:



II. $C_6H_5CH(NCOC_6H_5)CH(COOH) + NH_3 = C_6H_5CHNHCOC_6H_5CHNH_2COOH$.

Lactimid der Benzoyldiamidohydrozimmtsäure.



Erhitzt man die Benzoylimidozimmtsäure mit concentrirtem wässrigem Ammoniak im geschlossenen Rohr, so krystallisirt beim Erkalten das Ammoniakadditionsprodukt, welches bis gegen 75 pCt. der ange-

[1]) Erste Abhandlung, diese Berichte XVI, 2815.

wandten Säure entsteht, vollständig in schönen glänzenden Nadeln oder Prismen aus. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol oder 50proc. Essigsäure wird es leicht rein erhalten. Die Analyse des Körpers ergab Zahlen, welche mit den für die oben angegebenen Formeln berechneten Werthen keineswegs übereinstimmen, sondern die Bestandtheile des Wassers weniger enthalten.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2O_2$
C	72.60	72.06	72.18 pCt.
H	5.71	5.68	5.26 »
N	10.58	10.44	10.5 »

Der Körper schmilzt ohne Zersetzung bei 187°, reagirt neutral, ist unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren oder Alkalien, wenig löslich in Aether. Von heissem Alkohol oder starker Essigsäure werden beträchtliche Mengen aufgenommen und beim Erkalten meist in feinen Nadeln, manchmal auch in zu Warzen vereinigten Prismen wieder abgeschieden. Nach Analyse und Eigenschaften stellt der Körper das Anhydrid (Lactimid) der α-Benzoyldiamidohydrozimmtsäure vor, welches aus der Benzoylimidosäure durch Aufnahme von Ammoniak und gleichzeitige Abgabe von Wasser aus der Amidogruppe und dem Carboxyl entstanden ist. Dieses Lactimid ist sehr beständiger Natur; es geht weder in Berührung mit kalten verdünnten Säuren noch Alkalien unter Aufnahme von Wasser in die entsprechende Säure über, und bildet mit diesen Agentien natürlich auch keine Salze.

Heisse Mineralsäuren und kaustische Alkalien bewirken indess eine völlige Zersetzung, und die Natur der Spaltungsprodukte, auf welche ich erst weiter unten eingehen werde, ist verschieden je nach der Concentration und Dauer der Einwirkung genannter Mittel.

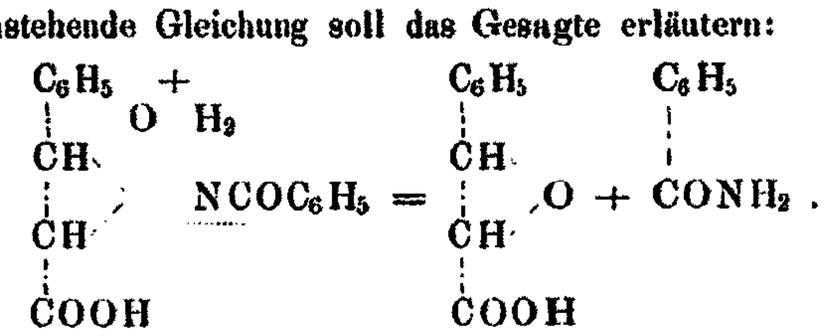
Neben diesem Lactimid, welches als Hauptprodukt der Einwirkung von Ammoniak auf die Benzoylimidosäure entsteht, finden sich in der ammoniakalischen Mutterlauge noch zwei andere Körper gelöst vor. Concentrirt man nämlich diese Mutterlauge auf dem Wasserbade, so scheidet sich nach dem Verjagen des Ammoniaks aus der Lösung ein neutral reagirender Körper in schönen Krystallen aus, der nach Analyse und Eigenschaften nichts anderes ist als Benzamid. In Aether und Alkohol ist er leicht löslich; aus heissem Wasser krystallisirt er in schönen Täfelchen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 129°. Mit Säuren oder Alkalien gekocht, liefert er unter Abspaltung von Ammoniak Benzoësäure.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_6H_5\cdots CO\cdots NH_2$
C	69.58	69.17	69.42 pCt.
H	6.4	6.13	5.78 »
N	11.40	11.49	11.57 »

Seine Bildung ist leicht verständlich. Die Benzoylimidozimmtsäure nimmt die Bestandtheile des Wassers in der Weise auf, dass der Stickstoff mit dem Benzoyl in Verbindung bleibt, wodurch Benzamid und Phenylglycidsäure entstehen muss. Erstes wird in der ammoniakalischen Lösung nicht weiter verändert, während letzte Ammoniak addirt.

Es will mir auch scheinen, dass die Entstehung der Phenylglycidsäure bei Einwirkung von Säuren oder Alkalien auf die Benzoylimidozimmtsäure in gleichem Sinne erfolgt, so dass die Annahme eines intermediären Produktes, nämlich der Imidozimmtsäure, überflüssig wäre, zumal es bisher auffallender Weise unter keinen Umständen gelungen ist, ihr Vorhandensein zu constatiren. [Es erinnert somit der Zerfall der Benzoylimidosäure in Phenylglycidsäure und Benzamid resp. Benzoësäure an die Zersetzungsweise der Nitrile unter dem Einfluss wasseraddirender Mittel.]

Nachstehende Gleichung soll das Gesagte erläutern:

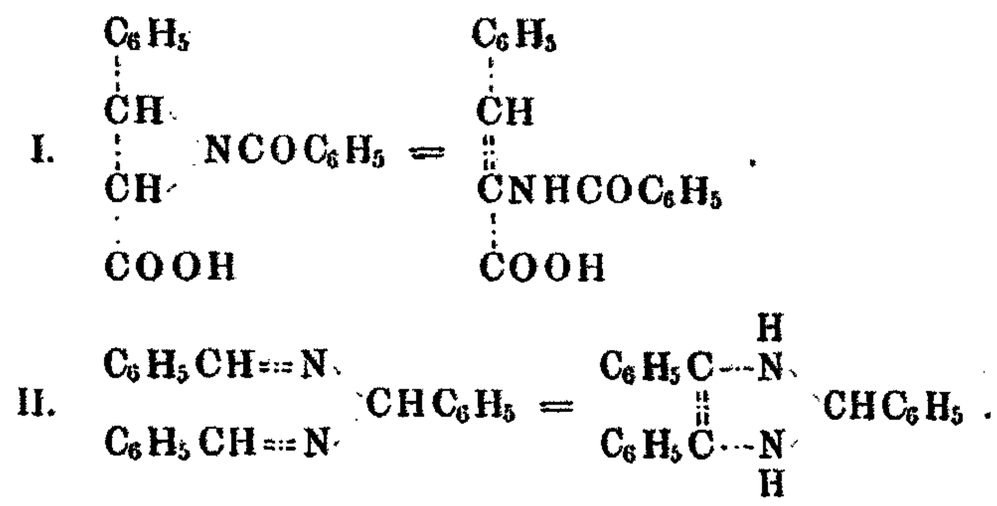


Das zweite Produkt, welches in dieser vom überschüssigen Ammoniak befreiten Mutterlauge noch in Lösung geblieben ist, findet sich in vorwiegender Menge im Verhältniss zum Benzamid vor und repräsentirt eine neue Säure, deren Ammoniaksalz in Wasser leicht löslich ist. Durch Zusatz von Mineralsäure wird sie anfangs ölig abgeschieden, geht aber alsbald in krystallinischen Zustand über. Zur Reinigung krystallisirt man sie am besten aus verdünnter Essigsäure um. Sie schmilzt bei 131° ohne Zersetzung, ist sehr leicht löslich in Aether und Alkohol, löslich in heissem Wasser und verdünnter Essigsäure und krystallisirt daraus in schönen Nadeln oder Prismen. Sie ist eine starke Säure, bildet gut krystallisirte Salze. Ihr Natronsalz ist in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich. Die Analyse zeigte, dass die Säure die gleiche procentische Zusammensetzung besitzt, wie die ursprüngliche Benzoylimidozimmtsäure, aus der sie hervorgegangen, wiewohl sie in ihren Eigenschaften gänzlich verschieden von dieser ist.

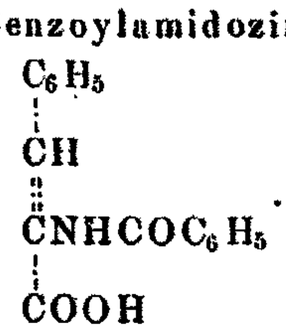
	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{16}H_{13}O_3N$
C	71.67	71.78	71.92 pCt.
H	5.42	5.19	4.87 »
N	5.57	5.41	5.24 »

Was ihre Constitution anbelangt, sei hier kurz erwähnt, dass sie identisch ist mit der im Darauffolgenden beschriebenen α-Benzoylamido-

zimmtsäure, welche aus dem Lactimid durch Einwirkung verdünnter Salzsäure erhalten wird. Ihre Entstehung erklärt sich in Folge dessen durch einen einfachen Umlagerungsprocess der Benzoylimidosäure in derselben Weise wie Hydrobenzamid in Amarin übergeht[1]), wo wir in beiden Fällen eine ähnliche Bindung des Stickstoffs mit zwei Kohlenstoffatomen vorfinden.



α-Benzoylamidozimmtsäure,

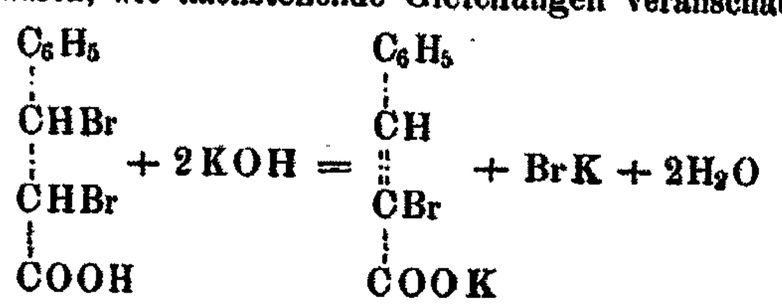


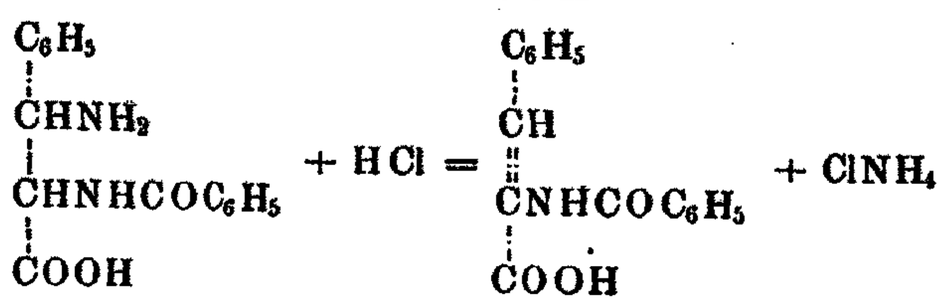
Erhitzt man das Lactimid der Benzoyldiamidohydrozimmtsäure in essigsaurer Lösung unter Zusatz einer zur Abspaltung eines Moleküls Ammoniak etwas mehr als genügenden Quantität verdünnter Salzsäure ein paar Stunden am aufsteigenden Kühler, so nimmt das Anhydrid zunächst Wasser auf, um fast gleichzeitig unter Abspaltung eines Moleküls Ammoniak glatt in α-Benzoylamidozimmtsäure überzugehen. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt sie dann in glänzenden, meist zu Warzen vereinigten prismatischen Formen aus. Die so erhaltene Säure ist sofort rein, schmilzt bei 131° ohne Zersetzung und giebt bei der Analyse gutstimmende Zahlen.

	Gefunden	Ber. f. $C_{16}H_{13}O_3N$
C	71.90	71.92 pCt.
H	5.31	4.87 »
N	5.43	5.24 »

[1]) Die von Japp und Robinson (diese Berichte XV, 1268) für Lophin und Amarin aufgestellten Constitutionsformeln verdienen entschieden den Vorzug vor den von Radziszewski gegebenen (diese Berichte XV, 1493).

Ihre Entstehung aus der Benzoyldiamidohydrozimmtsäure bezw. deren Lactimid ist analog der Bildung von Bromzimmtsäure aus Dibromhydrozimmtsäure bei Einwirkung von alkoholischem Kali. Während hier durch die Einwirkung des Alkalis Brom mit dem Wasserstoff des benachbarten Kohlenstoffs als Bromwasserstoff abgespalten wird, tritt dort beim Erhitzen mit Mineralsäure die Amidogruppe mit dem Wasserstoff des nächstgelegenen Kohlenstoffs als Ammoniak aus und es resultiren in beiden Fällen sogenannte ungesättigte Säuren, wie nachstehende Gleichungen veranschaulichen:

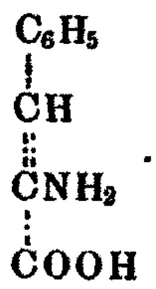




Die so erhaltene Benzoylamidozimmtsäure stimmt in ihren Eigenschaften völlig überein mit der aus der Benzoylimidozimmtsäure durch einen Umlagerungsprocess hervorgegangenen Säure, welche oben beschrieben wurde. Sie zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse gegen Aether, Alkohol und Essigsäure, und schmilzt wie jene ohne Zersetzung bei 131°.

In heissem Wasser löst sich ein Theil, der ungelöste schmilzt zu einer öligen Kugel zusammen, und beim Erkalten krystallisirt sie aus der wässerigen Lösung in sehr feinen langen Nadeln. Wie bereits erwähnt, ist sie eine sehr beständige Säure. Das Benzol wird erst bei energischer Einwirkung von Mineralsäuren abgespalten.

α-Amidozimmtsäure,



Zur Darstellung dieser Säure ist es vortheilhaft, die Benzoylamidozimmtsäure oder gleich das oben beschriebene Lactimid der Benzoyldiamidosäure mit 20 proc. Salzsäure im geschlossenen Rohr

auf 120° zu erhitzen. Nach ein paar Stunden ist die Zersetzung beendigt; man saugt die salzsaure Lösung von der abgeschiedenen Benzoësäure ab, schüttelt sie zweckmässig noch mit Aether aus und dampft dann auf dem Wasserbad zur Trockne ein. Der Salzrückstand, bestehend aus einem Gemenge von salzsaurer Amidosäure und Salmiak, wird in wenig Wasser gelöst und die Amidosäure durch Zusatz von kohlensaurem oder essigsaurem Natron abgeschieden. Durch Absaugen, Nachwaschen mit Alkohol und einmaliges Auflösen in ammoniakalischem Wasser fällt die Amidozimmtsäure nach Zusatz von ungefähr dem gleichen Volumen Alkohol in blendend weissen, silberglänzenden Blättchen aus. Die Analyse bestätigte ihre Reinheit:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5CH{:::}CNH_2{\cdots}COOH$
C	66.1	66.2 pCt.
H	5.9	5.5 »
N	8.74	8.58 »

In ihren physikalischen Eigenschaften unterscheidet sich die Amidozimmtsäure kaum vom Phenylalanin, ihrem Reduktionsprodukt. Sie zeigt die gleiche Krystallform, dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie dieses. Beim Erhitzen im offenen Rohr schmilzt sie wie das Phenylalanin unter Entwickelung eines deutlichen Amingeruches und Bildung eines wolligen Sublimats. Im Kapillarrohr zersetzt sie sich allmählich zwischen 240—250°, während das Phenylalanin etwas über 260° unter stürmischer Kohlensäureentwickelung schmilzt.

Auch das Kupfersalz der ungesättigten Amidozimmtsäure stimmt in seinen Eigenschaften vollständig mit dem des Phenylalanins überein. Es wurde in derselben Weise dargestellt wie Erlenmeyer und Lipp[1]) das Phenylalaninkupfer bereiteten; die Amidosäure wurde in heissem Wasser gelöst und mit einer heissen Lösung von Kupferacetat versetzt. Zunächst entsteht eine tief dunkelblaue Flüssigkeit, aus welcher beim Erkalten zu kleinen kugelförmigen Aggregaten vereinigte Prismen sich abscheiden. Das Salz enthält gleichfalls 2 Moleküle Krystallwasser, das es bei 100° leicht abgiebt.

0.364 g Salz verloren bei 100° 0.0307 g entsprechend 8.43 pCt.

Für $(C_9H_8NO_2)_2Cu + 2H_2O$ berechnen sich 8.51 pCt.

Salzsaure Amidozimmtsäure. Dampft man die wässrige Lösung der Amidosäure in Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockne, nimmt sodann mit wenig heissem Wasser auf, so krystallisirt beim Erkalten die salzsaure Verbindung der Amidosäure in platten Nadeln aus.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 219, 200.

	Gefunden	Berechnet f.$(C_6H_5-CH\cdots CNH_2\cdots COOH)_2+HCl$	
C	59.28	59.6	pCt.
H	5.63	5.2	»
N	7.70	7.73	»
Cl	9.805	9.78	»

Demnach stellt die Verbindung das halbsalzsaure Salz der Amidosäure dar, das in kaltem Wasser und Alkohol ziemlich schwer löslich ist. Es unterscheidet sich hierin die ungesättigte Säure wesentlich vom Phenylalanin, da letzteres das einfach salzsaure Salz bildet, welches in Wasser leicht, in starker Salzsäure sehr schwer löslich ist.

Die α-Amidozimmtsäure besitzt, insofern als sie die erste bis jetzt bekannte sogenannte ungesättigte Amidosäure ist, einiges Interesse. Bekanntlich ist es bisher in keiner Weise gelungen, aus den ungesättigten Halogenzimmtsäuren durch Einwirkung von Ammoniak zu den entsprechenden Amidozimmtsäuren zu gelangen.

Während die Glaser'sche Phenyloxyacrylsäure (β-Hydroxyzimmtsäure) im freien Zustande nicht existenzfähig, ist die α-Amidozimmtsäure sehr beständig sowohl für sich als auch in Verbindung mit Säuren oder Alkalien.

Wie das Phenylalanin beim raschen Erhitzen Phenyläthylamin und ein Lactimid giebt, so liefert diese Styrolamin (Phenylvinylamin) und das Lactimid der Säure.

Salpetrige Säure führt sie in eine ölige, nicht krystallisirbare, in kaltem Wasser schwer lösliche Oxysäure über (wahrscheinlich α-Hydroxyzimmtsäure). Der Uebergang der Benzoylamidozimmtsäure in Amidozimmtsäure, welcher ganz analog der Zersetzung der Hippursäure in Glycocoll und Benzoësäure verläuft, ist keineswegs ein glatter zu nennen. Man erhält im besten Falle 60 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Neben der Bildung der Amidozimmtsäure, welche also durch folgende Gleichung auszudrücken ist:

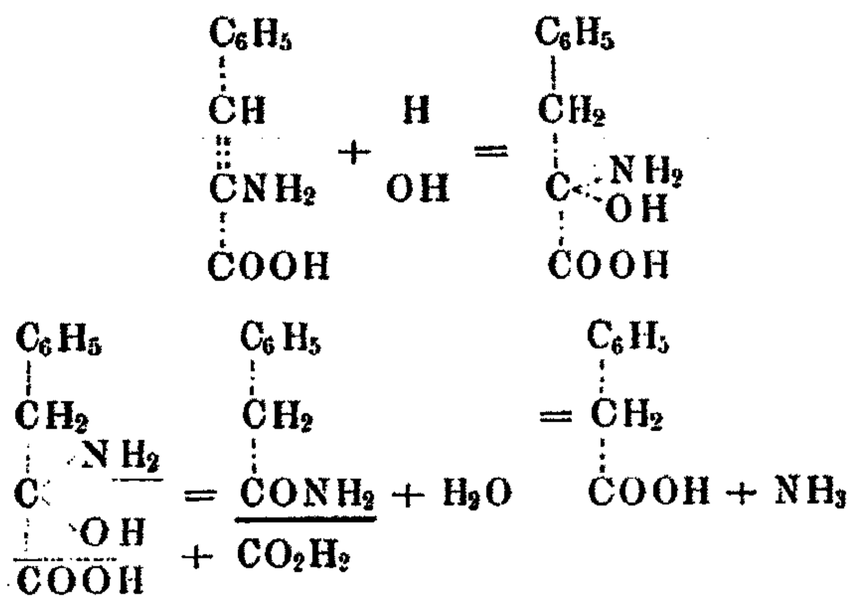
$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CH \\ \| \\ CNHCOC_6H_5 + H_2O \\ | \\ COOH \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CH \\ \| \\ CNH_2 \\ | \\ COOH \end{array} + C_6H_5COOH,$$

findet gleichzeitig noch eine andere Reaktion statt, die ich nicht unerwähnt lassen möchte, da ungefähr $^1/_3$ der angewanden Benzoylamidozimmtsäure dieser Zersetzungsweise anheimfällt. Der abgeschiedenen Benzoësäure ist nämlich Phenylessigsäure beigemengt. Das Auftreten

dieser Säure ist einigermaassen befremdend, wird aber sofort verständlich, wenn man bedenkt, dass auch Ameisensäure als Spaltungsprodukt in der salzsauren Lösung sich vorfindet. Als ungesättigte Säure kann nämlich die Benzoylamidozimmtsäure oder auch die Amidozimmtsäure die Bestandtheile des Wassers in ähnlicher Weise anlagern wie die Phenyloxyacrylsäure Glaser's.

Die hierdurch entstehende α-Hydroxysäure spaltet als solche unter den gegebenen Bedingungen Ameisensäure ab und es resultirt das Amid der Phenylessigsäure, das durch die weitere Einwirkung der Salzsäure in diese und Ammoniak zerfällt.

Nachstehende Gleichungen sollen das Gesagte bildlich wiedergeben:



Die auf diese Weise erhaltene Phenylessigsäure stimmte in allen ihren Eigenschaften bis auf den Schmelzpunkt, welcher einige Grade niedriger gefunden wurde, mit der längst bekannten und auf anderem Wege dargestellten völlig überein. Aus kaltem Wasser wurde sie in schönen, grossen, aber äusserst dünnen Platten krystallisirt erhalten, welche nach der Untersuchung des Hrn. Professors Haushofer dem rhombischen System angehören. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_5 \cdots CH_2 \cdots COOH$
C	70.06	70.58 pCt.
H	6.14	5.88 »

Phenylalanin.

Durch Reduktionsmittel wird die Amidozimmtsäure leicht und glatt in Phenylalanin übergeführt. Es ist gleichgiltig, ob man die ungesättigte Säure in wässriger Lösung mit Natriumamalgam oder in saurer durch Zinn reducirt. Im ersten Falle erhält man durch Eindampfen der alkalischen Lösung unter Zusatz von Essigsäure bis zur

sauren Reaktion das Phenylalanin abgeschieden. Durch Auflösen in heissem Wasser und Versetzen mit Alkohol wurde es in schönen Blättchen erhalten. Hat man mittelst Zinn und Salzsäure reducirt, so bleibt nach der Ausfällung des letzteren mit Schwefelwasserstoff beim Eindampfen die in Prismen krystallisirende salzsaure Verbindung des Phenylalanins zurück.

Das so erhaltene Phenylalanin ist selbstverständlich identisch mit dem von Erlenmeyer und Lipp[1]) auf anderem Wege erhaltenen. Es schmilzt wie dieses, über 260° erhitzt, unter stürmischer Kohlensäureentwicklung, bildet mit Salzsäure das in Prismen krystallisirende, in starker Salzsäure sehr schwer lösliche einfach saure Salz. Auch das Kupfersalz besitzt die für Phenylalaninkupfer angegebenen Eigenschaften und Zusammensetzung. 0.4113 g Substanz verloren bei 100° 0.034 g, entsprechend 8.34 pCt. Das mit zwei Wasser krystallisirende Phenylalaninkupfer verlangt 8.42 pCt. Die Analyse des reinen Phenylalanins ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5 \cdots CH_2 \cdots \underset{\underset{COOH}{\vert}}{CH} \cdots NH_2$
C	65.70	65.45 pCt.
H	6.98	6.66 »
N	8.71	8.48 »

München, im Juli. Chem. Labor. d. techn. Hochschule.

---

391. Edwin Ackermann: Ueber Salze und Aether des Aurins und der Rosolsäure.

(Eingegangen am 14. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Der direkte Nachweis, dass im Aurin und der Rosolsäure zwei Hydroxyle enthalten sind, gelingt nach den Versuchen von Graebe und Caro nicht durch Behandeln derselben mit Essigsäureanhydrid, da in der Kälte letzteres sich hinzuaddirt und beim Erhitzen die acetylirten Leukoderivate[2]) entstehen. Es erschien zur Vervollständigung unserer Kenntnisse über obige Farbstoffe von Interesse, diesen Nach-

---

[1]) loc. cit.

[2]) Ich benutze diese Gelegenheit, um einen Druckfehler zu verbessern. In der Arbeit von Caro und mir (diese Berichte XI, 1117) muss an Stelle von Triacetylaurin die Bezeichnung Triacetylleukaurin gesetzt werden. Ein Triacetylaurin existirt übrigens nicht. Graebe.

weis durch Darstellung von Salzen oder Aethern zu liefern. Von diesem Gesichtspunkt ausgehend, habe ich auf Veranlassung von Herrn Professor Graebe folgende Arbeit ausgeführt.

Versuche, das Silbersalz des Aurins darzustellen, gaben mir bei der Analyse keine brauchbaren Resultate. Das aus dem Ammoniaksalz dargestellte Silbersalz enthielt einmal 32 pCt. und bei einer anderen Darstellung 31.1 pCt. Silber. Der Formel $C_{19}H_{13}AgO_3$ entspricht 27.2 pCt. Ag, während das Salz, $C_{19}H_{12}Ag_2O_3$, 42.8 Ag verlangt. Auch Caro und Graebe erhielten früher bei Versuchen, die Aether darzustellen, keine brauchbaren Resultate. Obiges Silbersalz bildet ein in Wasser unlösliches, braunrothes, krystallinisches Pulver. Die Fällung des in Ammoniak gelösten Aurins durch salpetersaures Silber ist keine vollständige.

Ein Kaliumsalz erhielt ich durch möglichst vollständiges Neutralisiren des Aurins mit Kalilauge und Eindampfen. Es bildet eine feste Masse, die prachtvoll in den verschiedensten Farben schillert und dessen Pulver eine braunrothe Farbe hat. Es ist in Wasser so löslich, dass es nicht krystallisirt; auch Alkohol löst es leicht.

Die Analysen gaben Zahlen, die sich der Zusammensetzung eines Aurinbikaliums nähern.

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{13}KO_3$	Berechnet für $C_{19}H_{12}K_2O_3$
K	17.1	11.8	21.3 pCt.

Durch Fällen einer Lösung von Aurin in Ammoniak durch essigsaures Blei erhielt ich ein basisches Salz als rothbraune Fällung, welche in Wasser unlöslich ist. Dasselbe enthielt 50.8 pCt. Pb. Einer Formel $2C_{19}H_{12}O_3 . Pb + PbO$ entsprechen 50.5 pCt. Blei.

Da obige Resultate wohl nicht als beweisend angesehen werden können, dass Aurin eine zweibasische Säure ist, so habe ich versucht, das Aurin in ein Nitroderivat überzuführen, um den sauren Charakter zu erhöhen und dann leichter Salze von constanter Zusammensetzung zu erhalten.

Tetranitroaurin, $C_{19}H_{10}(NO_2)_4O_3$,

wurde durch allmähliches Eintragen von gepulvertem Aurin in 4 Theile Salpetersäure von 1.51 spec. Gewicht dargestellt. Letztere muss hierbei durch kaltes Wasser kalt gehalten werden. Das Aurin löst sich auf und man erhält eine dunkelrothe Flüssigkeit. Nachdem alles Aurin gelöst war, wurde die Lösung in Wasser gegossen. Es scheidet sich die Nitroverbindung als hellgelber Niederschlag aus, der nach dem Auswaschen und Trocknen aus Alkohol krystallisirt wurde. Man erhält das Tetranitroaurin in Form etwas bräunlich gelber mikro-

skopischer Nadeln, die beim Erhitzen verpuffen. Bei vorsichtigem Erhitzen schmilzt es gegen 140°.

	Berechnet	Gefunden
C	48.51	48.12 pCt.
H	2.12	2.30 »
N	11.91	11.96 »

Das Tetranitroaurin ist fast unlöslich in Wasser, Benzol, Chloroform und Aether, dagegen leicht löslich in Alkohol. In Alkalien und kohlensauren Alkalien löst es sich mit dunkelrother Farbe.

Das Baryumsalz wird als braunrother Niederschlag durch Fällen einer ammoniakalischen Lösung von Tetranitroaurin mit Chlorbaryum erhalten. Bei 150° getrocknet, bildet es ein schwarzes Pulver mit grünlichem Metallglanz und entspricht der Formel $C_{19}H_8(NO_2)_4O_3 . Ba$.

	Berechnet	Gefunden	
Ba	22.6	22.5	22.7 pCt.

Das Silbersalz, $C_{19}H_8(NO_2)_4O_3Ag_2$, wird durch Fällen der Lösung des Ammoniaksalzes mit Silbernitrat als schwarzbrauner Niederschlag gewonnen, der sich beim Auswaschen etwas zersetzt. Die Analysen geben daher etwas weniger Silber als der Formel entspricht, doch enthält das Salz zweifellos zwei Atome Silber. Beim Erhitzen verpufft das Salz.

	Berechnet	Gefunden	
Ag	31.5	30.2	29.9 pCt.

Das Silbersalz liefert beim Erhitzen mit Jodäthyl in zugeschmolzener Röhre auf 100° den

Aethyläther des Tetranitroaurins, $C_{19}H_8(NO_2)_4O_3(C_2H_5)_2$.

Derselbe krystallisirt aus Alkohol in hellgelben Krystallen, die gegen 105° schmelzen, in Benzol und Alkohol leicht löslich sind, sich aber in Wasser nicht lösen. Durch kohlensaure Alkalien wird der Aether nicht gelöst.

	Berechnet	Gefunden
C	52.47	52.84 pCt.
H	3.42	3.72 »

Silbersalz und Aether des Tetrabromaurins.

Eine weitere Bestätigung, dass das Aurin zwei Hydroxyle enthält, liefern die Analysen des Silbersalzes des gebromten Aurins und des daraus entstehenden Aethers.

Das Tetrabromaurinsilber, $C_{19}H_7Br_4O_3, Ag_2$, ist ein dunkelvioletter Niederschlag, der trocken einen starken grünen Metallglanz besitzt und der in Wasser, Aether und Benzol unlöslich ist.

	Berechnet		Gefunden	
Ag	26.3	26.3	26.1	26.6 pCt.

Das Silbersalz verwandelt sich durch Erhitzen mit Jodäthyl in einen in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslichen Aether. Derselbe krystallisirt in mikroskopischen Kryställchen von röthlicher Farbe und schmilzt zwischen 110—115°. Kohlensaure Alkalien lösen ihn nicht. Die Zusammensetzung entspricht einem Biäthyläther des Tetrabromaurins.

	Berechnet für $C_{19}H_8Br_4O_3(C_2H_5)_2$	Gefunden
Br	48.3	48.9 pCt.

Silbersalz und Aether der Tetrabromrosolsäure.

Aus der Tetrabromrosolsäure wird, wie aus der Aurinverbindung, durch Zusatz von Silbernitrat zu der ammoniakalischen Lösung das Silbersalz als dunkelvioletter Niederschlag gewonnen.

	Berechnet für $C_{20}H_{10}Br_4O_3Ag_2$	Gefunden	
Ag	25.9	26.2	25.2 pCt.

Mit Jodäthyl entsteht bei 100° ein in Alkohol, Benzol und Aether löslicher Diäthyläther, der zwischen 110—115° schmilzt und sich weder in Wasser noch in kohlensauren Alkalien löst.

	Berechnet für $C_{20}H_{10}Br_4O_3(C_2H_5)_2$	Gefunden
Br	47.2	47.6 pCt.

Genf. Universitätslaboratorium.

---

392. F. Krafft: Ueber den »Cetylalkohol« und die »Cetylessigsäure«.

(Eingegangen am 15. Juli 1884.)

Durch Reduktion des Palmitinaldehyds vermittelst Zinkstaub und Eisessig wurde vor etwa einem Jahre vollkommen reiner Hexadecylalkohol, $C_{16}H_{34}O$, von mir dargestellt und gleichzeitig dessen Identität mit dem Hauptbestandtheile des »Cetylalkohols« aus Wallrath nachgewiesen (diese Berichte XVI, 1721). Dabei musste aber auch constatirt werden, dass der in Arbeit genommene käufliche »Cetylalkohol« Beimengungen enthält, welche sich sofort durch ihren höheren Siedepunkt verrathen. Auf meine Veranlassung ist es nun Hrn. Th. Steinmann gelungen, zunächst aus einem von C. A. F. Kahl-

baum bezogenen Präparat gegen 45—47.5° schmelzenden »Cetylalkohols« ausser Hexadecylalkohol ohne besondere Mühe noch Octadecylalkohol, $C_{18}H_{38}O$, darzustellen und auch diesen letzteren mit meinem synthetischen Produkte zu identificiren.

Zur Trennung der beiden Alkohole schlägt man den nächstliegenden Weg ein: Man führt den rohen Cetylalkohol durch Sättigen der Eisessiglösung mit Chlorwasserstoff unter Erwärmen in die Essigäther über und unterwirft letztere nach dem Ausfällen und Waschen durch Wasser der fraktionirten Destillation bei stark vermindertem Druck (am besten 15—20 mm). Wie das wohl in der Regel der Fall sein dürfte, bildete das Hexadecylacetat weitaus die Hauptmenge des verarbeiteten Produktes und war unschwer auf den Siedepunkt von 199—201° (unter 15 mm) zu bringen. Durch alkoholisches Kali wird es in Kaliumacetat und den von Beimengungen nun nahezu freien, normalprimären Hexadecylalkohol zerlegt. Man destillirt letzteren schliesslich noch einmal (Siedepunkt 189—190° unter 15 mm) und krystallisirt ihn aus schwachem Weingeist um (Schmelzpunkt 49.2 bis 49.3°). Die Verbrennung führte zu 79.41 pCt. Kohlenstoff und 14.15 pCt. Wasserstoff, während der Formel $C_{16}H_{34}O$ = 79.34 pCt. Kohlenstoff und 14.05 pCt. Wasserstoff entsprechen. Zwar lässt sich, wie bereits früher (l. c.) mitgetheilt wurde, aus dem rohen Cetylalkohol auch ohne weiteres ein annähernd reiner Hexadecylalkohol herausrectificiren; zweifelsohne verdient jedoch die Benutzung der beständigeren Essigäther bei Darstellung grösserer Mengen des Alkohols den Vorzug.

Sobald man aus dem rohen »Cetylacetat« das Hexadecylacetat abdestillirt hat, bemerkt man die Anwesenheit eines höher siedenden und schmelzenden Essigäthers. In der That geht nun unter 15 mm bei circa 215—225° Octadecylacetat über, aus welchem nach mehrmaliger Fraktionirung durch Verseifen mit alkoholischem Kali annähernd reiner, normalprimärer Octadecylalkohol erhalten wurde. Noch einmal im Vacuum für sich destillirt und aus Alkohol, worin er in der Wärme leicht, in der Kälte schwer löslich ist, umkrystallisirt, bildete derselbe blendend weisse Blätter, die geschmolzen wiederum zu einer harten, krystallinischen Masse erstarrten. Genau wie bei dem früher durch Reduktion des Stearinaldehyds gewonnenen Octadecylalkohol lag der Schmelzpunkt kaum tiefer als 59°, und wie dort stellte sich das Thermometer bei der Siedepunktsbestimmung unter 15 mm sofort sehr constant bei 210° ein. Die Elementaranalyse gab 80.04 pCt. Kohlenstoff und 14.15 pCt. Wasserstoff, während die Formel $C_{18}H_{38}O$ = 80.00 pCt. Kohlenstoff und 14.07 pCt. Wasserstoff verlangt. Das specifische Gewicht der eben geschmolzenen Substanz war d_{59} = 0.8133, in genügender Uebereinstimmung mit dem früher für den künstlich dargestellten Alkohol gefundenen d_{59} = 0.8124. Die Menge des zwar mit Sorgfalt, aber ohne Rücksicht auf Verluste

gereinigten Octadecylalkohols betrug vorläufig nur 2—3 pCt. des gerade vorliegenden Ausgangsmaterials; jedoch mochte dasselbe dem Anscheine nach mindestens das vier- bis fünffache enthalten haben. — Auf die Anwesenheit tieferer Homologen (wie Tetradecylalkohol u. s. w.), welche wohl beim Rectificiren in sehr kleinen Mengen im Vorlauf der fraktionirten Acetate, sowie in der Mutterlauge vom umkrystallisirten Hexadecylalkohol vorhanden waren, wurde einstweilen keine nähere Rücksicht genommen.

Aus dem rohen, aber von Fettsäuren ganz befreiten Cetylalkohol oder »Aethal« erhielt schon Heintz (Ann. Chem. Pharm. 84, 306; 92, 299 [1854]) beim Erhitzen mit Kalikalk auf circa 270° die homologen Fettsäuren mit 16 (Palmitinsäure, in reichlichster Menge) und 18 (Stearinsäure, wenig) und hernach auch noch diejenigen mit 12 und 14 Kohlenstoffatomen. Obwohl er die in dem rohen Cetylalkohol enthaltenen Alkohole durch Umkrystallisiren nicht von einander trennen und rein darstellen konnte, schloss er doch aus seinen Versuchen mit Recht, dass in dem rohen Alkohol ein Gemenge von höheren Holzgeisthomologen vorliege, die zu den obigen Säuren oxydirt würden. Wenn man dieselben trotzdem bisher nicht mit noch grösserer Sicherheit nachweisen oder isoliren konnte (vergl. diese Berichte VI, 1176), so lag die Schwierigkeit in der erst kürzlich beseitigten Unkenntniss von deren Eigenschaften und Verhalten.

Für die Darstellung reiner Derivate des Hexadecylalkohols dürfte es rathsam erscheinen, als Ausgangsmaterial ein Präparat aus »Cetylalkohol« zu verwenden, welches nicht nur durch das übliche Umkrystallisiren von den niederen, sondern namentlich auch durch Rectifikation — am besten des Essigäthers im stark luftverdünnten Raum — von den höheren Homologen möglichst befreit worden ist. Bei sehr beständigen Derivaten ist es mitunter ebenso vortheilhaft, statt des Ausgangsmaterials erst diese letzteren einem entsprechenden Reinigungsprocesse zu unterwerfen, wie das beispielsweise unlängst bei der Gewinnung von reinem Ceten, $C_{16}H_{32}$, direkt aus Wallrath (diese Berichte XVI, 3022) ausgeführt wurde.

In einer ausführlichen Mittheilung beschreibt M. Guthzeit (Ann. Chem. Pharm. 206, 351—367) mehrere Derivate des »Cetylalkohols« und hebt schliesslich besonders hervor, dass die von ihm dargestellte »Cetylessigsäure, $C_{18}H_{36}O_2$, nicht wie ursprünglich vermuthet wurde mit der Stearinsäure der Fette identisch sei, sondern ein Isomeres. Während die Stearinsäure bei 69.5—70° schmilzt, liegt der Schmelzpunkt der Cetylessigsäure zwischen 63 und 64°.« Ein derartiges Ergebniss erscheint befremdend im Hinblick auf die von mir bald darauf nachgewiesenen Thatsachen, dass sowohl die Stearinsäure (diese

Berichte XV, 1706—1710), als auch der Cetylalkohol (diese Berichte XVI, 1721) — unter letzterem freilich nur der darin enthaltene Hexadecylalkohol verstanden — »normale« Kohlenstoffverbindungen sind. Es sollten demgemäss allen Analogien nach auch die gewöhnliche Stearinsäure und die Cetylessigsäure identisch sein. Dies ist denn auch in Wirklichkeit der Fall, zwar entgegen den Angaben von M. Guthzeit, aber entsprechend der von ihm ebenfalls in's Auge gefassten Möglichkeit. Zur Ausführung der Synthese benutzte derselbe käuflichen (Schmp. 47°), lediglich durch Umkrystallisiren auf den Schmelzpunkt 48.5—49° gebrachten »Cetylalkohol«. Er bekam sowohl mit Hülfe der ihm allerdings Schwierigkeiten bietenden Acetessigesterverbindung, als auch unter leichtem Reaktionsverlauf nach der Methode Conrad's mit Malonsäureester dasselbe Präparat. Dieses schmolz einmal bei 63.5 bis 64°, das anderemal bei 63 bis 63.5°, und seine Analysen stimmten auf die Formel $C_{18}H_{36}O_2$.

Nach der genaueren Kenntniss nun des »Cetylalkohols« hat Hr. Th. Steinmann die Darstellung der Cetylessigsäure mit einem zuverlässigen Ausgangsmaterial vorgenommen. Für die Charakterisirung der Substanz schien es genügend, dieselbe durch Zerlegung der Cetylmalonsäure in Kohlendioxyd und Cetylessigsäure zu gewinnen: $C_{19}H_{36}O_4 = C_{18}H_{36}O_2 + CO_2$. Zu einer Lösung von 1.5 Theilen Natrium in 20 Theilen absoluten Alkohols wurden 10 Theile Malonsäureester (durch Vacuumdestillation gereinigt) und 22 Theile Jodcetyl hinzugefügt. Das Jodcetyl war aus gut gereinigtem Hexadecylalkohol vermittelst Einleiten von Jodwasserstoff erhalten worden. Die Mischung wurde etwa eine Stunde auf dem Wasserbade unter Rückfluss erhitzt. Der so entstandene Cetylmalonsäureester wurde nach dem Abdestilliren des Alkohols durch höchst concentrirte Kalilauge auf dem Wasserbade verseift und die nahezu feste Seife nach dem Zusatz einer grossen Wassermenge und der Neutralisation des meisten überschüssigen Kalihydrats mit Salzsäure, durch Chlorcalciumlösung in das Kalksalz übergeführt. Das Calciumcetylmalonat wurde nach der successiven Behandlung mit Wasser, Alkohol und Aether zur Extraktion von Beimengungen durch Erwärmen mit Salzsäure zerlegt. So resultirte eine, aus schwachem Weingeist umkrystallisirt, bei 120—121° (Guthzeit beobachtete 115—117°) schmelzende Cetylmalonsäure. Für deren völlige Reindarstellung dürfte jedoch in Zukunft zu berücksichtigen sein, dass dieselbe nicht erst bei circa 150°, sondern schon gleich oberhalb des Schmelzpunktes (vielleicht sogar schon bei noch tieferer Temperatur) Kohlendioxyd zu verlieren beginnt. Zur Controlirung der Zusammensetzung wurde übrigens das Barytsalz dargestellt und analysirt. Dasselbe enthielt, scharf getrocknet, 29.24 pCt. Baryum, während die Formel des Baryumcetylmalonats, $C_{19}H_{34}O_4Ba$ = 29.59 pCt.

Baryum verlangt. Die freie Cetylmalonsäure geht beim Erwärmen, besonders rasch, wenn man die Temperatur auf 150—180° steigert, unter Abspaltung von Kohlendioxyd quantitativ in »Cetylessigsäure« über. Diese schmolz als fast farbloses Rohprodukt und ohne jede weitere Reinigung sofort bei 68° und siedete unter 15 mm Druck vollkommen constant bei 232° (corrigirt). Die letztere Beobachtung stimmt ganz genau mit meiner früheren für gewöhnliche Stearinsäure überein (diese Berichte XVI, 1722 und 1726). Der am Rohprodukt der »Cetylessigsäure« wie gewöhnlich in solchen Fällen und offenbar in Folge unbedeutender secundärer Beimengungen etwas zu tief gefundene Schmelzpunkt war nach der Destillation bereits um ein weniges gestiegen und lag nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol, wie derjenige einer zugleich an's Thermometer gehefteten Probe von gewöhnlicher Stearinsäure, bei 69.2° (uncorrigirt). Die Verbrennung des destillirten und aus Alkohol in grossen, perlmutterglänzenden Blättern krystallisirten Präparats gab 76.05 pCt. Kohlenstoff und 12.93 pCt. Wasserstoff; für die Formel der Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$, berechnen sich 76.05 pCt. Kohlenstoff und 12.67 pCt. Wasserstoff. Zuverlässiger noch für die Feststellung der Molekulargrösse der »Cetylessigsäure« ist eine Metallbestimmung in dem zu diesem Zwecke dargestellten Barytsalz; gefunden wurden 19.58 pCt. und 19.68 pCt. Baryum, während sich für Baryumstearat, $(C_{18}H_{35}O_2)_2Ba$ = 19.48 pCt. Baryum berechnen. Damit ist die Identität der »Cetylessigsäure« und der gewöhnlichen (normalen) Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$, definitiv erwiesen. Zugleich liegt somit für den Körper eine nicht uninteressante Bildungsweise vor.

Am Schlusse dieser kleinen Arbeit möchte ich noch vorschlagen, zur sicheren Vermeidung von Irrthümern dem rohen »Aethal« aus Wallrath zwar wie bisher den Namen »Cetylalkohol« zu belassen, dagegen den daraus gewonnenen und soviel als möglich von seinen Homologen befreiten Hexadecylalkohol, $C_{16}H_{34}O$, immer durch diese letztere Benennung zu bezeichnen.

Basel, Universitätslaboratorium, Juli 1884.

---

393. P. Fernandez: Ueber Arsen-Vanadinsäure.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 15. Juli.)

In dem IV. Bande des »American Chemical Journal« erwähnt W. Gibbs, dass es ihm gelungen ist, gut krystallisirende phosphor- und arsen-vanadinsaure Salze darzustellen. Da er nichts Näheres über diese Verbindungen veröffentlicht hat und in derselben Abhandlung zur Theilnahme an den Untersuchungen auf dem grossen Gebiete der anorganischen complexen Säuren auffordert, habe ich es unternommen, mich eingehender mit der Untersuchung der Arsen-Vanadinsäure zu befassen. Da es mir aber wünschenswerth erschien, von der Säure selbst auszugehen, stellte ich mir eine grössere Menge derselben dar.

Chemisch-reine Vanadinsäure, erhalten durch Fällung aus einer Lösung von mehrfach umkrystallisirtem metavanadinsaurem Ammon mittelst Salpetersäure, wurde im Ueberschuss zu einer warmen, concentrirten Arsensäurelösung zugesetzt und das Ganze mehrere Stunden gekocht. Aus der, von der überschüssigen Vanadinsäure abfiltrirten, dunkelrothen Lösung scheiden sich nach starker Concentration goldgelbe, warzenförmig-angeordnete Krystalle von prachtvollem Glanze aus.

Die Analyse der mehrfach-umkrystallisirten Säure ergab:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet
As_2O_5	37.85	37.19	37.66 pCt.
V_2O_5	30.06	30.18	29.91 »
H_2O	32.13	32.19	32.42 »
	100.04	99.56	99.99 pCt.

Aus diesen beiden Analysen geht hervor, dass der, auf die oben angegebene Weise dargestellten Arsen-Vanadinsäure die Formel zukommt:

$$As_2O_5,\ V_2O_5 + 11H_2O.$$

Verfasser beschäftigt sich seit längerer Zeit mit dieser complexen Säure und ihren Salzen und wird seiner Zeit Ausführliches darüber berichten.

Berlin, den 15. Juli 1884. Laboratorium der Kgl. Bergakademie.

394. Traugott Sandmeyer: Ueber die Ersetzung der Amidgruppe durch Chlor in den aromatischen Substanzen.

(Eingegangen am 16. Juli.)

Bei der Einwirkung von Acetylenkupfer auf Diazobenzolchlorid, die in der Absicht untersucht wurde, zur Synthese des Phenylacetylens zu gelangen, erhielt ich ein chlorhaltiges Oel, das beim Fraktioniren bei 130° überging und bald als reines Chlorbenzol erkannt ward. Es lag nun die Vermuthung nahe, dass das Acetylen hierbei gar nicht in Reaktion getreten und nur das gebildete Kupferchlorür das vermittelnde Agens war. Ein zweiter Versuch bestätigte diese Ansicht vollkommen. Eine wässerige Diazobenzolchloridlösung mit Kupferchlorür in concentrirter Salzsäure versetzt, gerieth sofort in stürmisches Aufbrausen und schied das nämliche Oel in braunen Tropfen ab. Nach dieser Darstellungsweise liess die Ausbeute aber zu wünschen übrig, indem ein Theil des Diazobenzolchlorides Nebenreaktionen einging und harzige, sowie feste Produkte lieferte, unter denen Azobenzol durch Ueberführung in Benzidinsulfat nachgewiesen wurde. Ich änderte den Versuch nun in einer Weise ab, bei welcher die Harzbildung fast völlig vermieden wird. In einen mit Rückflusskühler verbundenen Kolben brachte ich 150 g einer 10procentigen Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure, erhitzte bis fast zum Kochen und liess nun aus einem Scheidetrichter unter starkem Schütteln eine Lösung von Diazobenzolchlorid langsam einfliessen. Diese letztere wurde bereitet durch Lösen von 30 g Anilin in 67 g, mit 200 g verdünnter Salzsäure (specifisches Gewicht 1.17) und allmählichen Zusatz von 23 g Natriumnitrit, gelöst in 60 g Wasser, unter Kühlung. Jeder Tropfen der Diazobenzollösung erzeugte beim Zusammentreffen mit der Kupferlösung für einen Augenblick einen gelben Niederschlag, der sich aber sogleich unter Stickstoffentwicklung und Abgabe von Oel zersetzte. Nach dem Destilliren mit Wasserdampf, Trocknen und Fraktioniren erhielt ich aus den angewandten 30 g Anilin 26 g reines, constant bei 130° (uncorr.) siedendes Chlorbenzol. Eine Dampfdichtebestimmung ergab folgenden Werth:

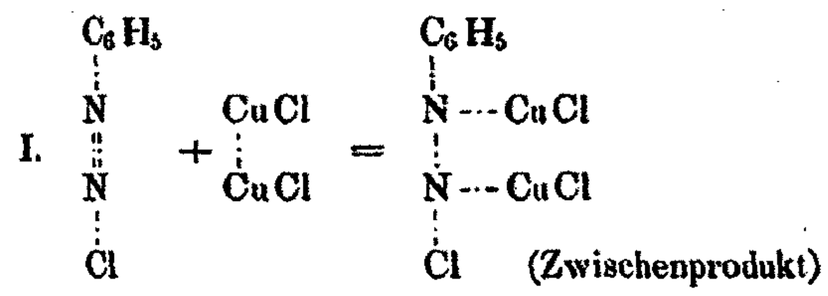
Berechnet	Gefunden
3.89	3.97.

Zur weiteren Charakterisirung wurde ein kleiner Theil mit rauchender Salpetersäure nitrirt, das Produkt aus Alkohol umkrystallisirt und der Schmelzpunkt bestimmt, den ich, dem des Paranitrochlorbenzols gleich, nämlich 83° fand.

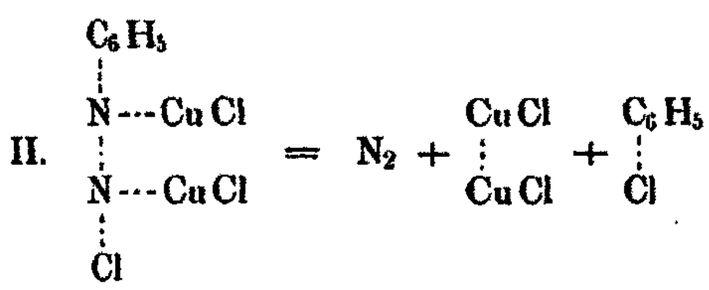
Bekanntlich konnte man bis jetzt Diazobenzolchlorid in Chlorbenzol nur in der Weise überführen, dass man sich zuerst das Platindoppelsalz darstellte und dies mit der zehnfachen Menge Soda der trockenen Destillation unterwarf.

Durch obige Reaktion wird nun die Darstellung des Monochlorbenzols zu einer fast eben so einfachen Operation, wie diejenige des Jodbenzols, das man bekanntlich äusserst leicht und in beliebiger Menge erhält, wenn man Anilin in überschüssiger Salzsäure löst, ein Molekül Natriumnitrit zufügt und dann mit Jodkaliumlösung behandelt.

Ueber die Wirkungsweise des Kupferchlorürs lassen sich wohl Hypothesen aufstellen, die aber vorderhand noch unsicher sind. Begegnen wir doch, wie hier beim Kupferchlorür, ähnlichen räthselhaften Wirkungen beim Aluminiumchlorid, den Vanadinsalzen und anderen Körpern. Vielleicht gelingt es mir noch, als Zwischenprodukt jenen gelben Niederschlag zu isoliren, der, wie schon gesagt, für kurze Zeit beim Zusammentreffen der beiden Lösungen entsteht und dessen Analyse Licht auf den Vorgang werfen würde. Die folgenden Formeln sind vielleicht geeignet, den Process vorläufig zu erläutern:



(Zwischenprodukt)



So würde die eigenthümliche Contactwirkung des Kupferchlorürs einigermaassen eher verständlich.

Kupferchlorid, Eisenchlorür geben keine ähnliche Reaction.

Um die allgemeine Gültigkeit der Reaction zu prüfen, wählte ich als weiteres Versuchsobject Metamidobenzoësäure und brachte dabei die Abänderung an, die Substanz, erst nach Zusatz von Kupferchlorür und bei circa 80° zu diazotiren, was den ganzen Process ungemein vereinfacht:

1 g Metamidobenzoësäure (F. P. 174°),
2 g conc. Salzsäure (spec. Gew. 1.17).

20 g Wasser und 5 g einer 10proc. salzsauren Kupferchlorürlösung wurden in einem Kölbchen zusammengebracht und annähernd zum Sieden erhitzt, hierauf unter tüchtigem Schütteln eine Lösung von 1 g Natriumnitrit in 5 g Wasser langsam zugegeben und zum Schluss kurze Zeit aufgekocht. Schon während und nach dem Zusatz der Nitritlösung schied sich die gebildete Chlorbenzoësäure in Folge

ihrer Schwerlöslichkeit in feinen Krystallnadeln ab. Ich erhielt so nach dem Trocknen 0.9 g, noch etwas gefärbte Chlorbenzoësäure, die durch Sublimation gereinigt und deren Schmelzpunkt gleich 152° gefunden wurde, übereinstimmend mit dem der Metachlorbenzoësäure.

Zu obigen Versuchen ist es keineswegs nöthig reines Kupferchlorür anzuwenden. Man bereitet sich eine geeignete Lösung desselben bequem in der Art, dass man 25 Theile krystallisirten Kupfervitriol und 12 Theile wasserfreies Kochsalz mit 50 Theilen Wasser zum Sieden erhitzt, bis sich alles umgesetzt hat (ein Theil des gebildeten Glaubersalzes scheidet sich als Pulver ab), dann 100 Theile concentrirte Salzsäure und 13 Theile Kupferspähne zusetzt und in einem Kolben mit lose aufgesetztem Pfropfen so lange kocht, bis Entfärbung der Lösung eintritt. Nun setzt man noch so viel concentrirte Salzsäure zu, dass alles zusammen 203.6 Gewichtstheile ausmacht. Da vom zugesetzten Kupfer nur 6.4 Theile in Lösung gehen, hat man also im Ganzen 197 Theile einer Lösung, die 19.7 Theile, d. i. $^1/_{10}$ Moleculargewicht, wasserfreies Kupferchlorür enthält.

Zunächst gedenke ich nun, vermittelst der oben beschriebenen Reaction andere Körperklassen, wie Diazophenole, substituirte Aniline, Diamine etc. in Chlorsubstitutionsprodukte überzuführen, und ich habe schon jetzt constatirt, dass die Reaction mit Metanitranilin, sowie Paraphenylendiamin sehr leicht gelingt. Im Fernern aber behalte ich mir vor, zu untersuchen, ob die Amidgruppe bei Anwendung entsprechender Cuprosalze durch Brom, Fluor, vielleicht auch Cyan ersetzt werden kann.

Zürich, den 13. Juli. Laboratorium des Prof. V. Meyer.

---

395. Ludwig Knorr: Synthese von Pyrrolderivaten.

(II. Mittheilung.)

[Aus dem Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 17. Juli.)

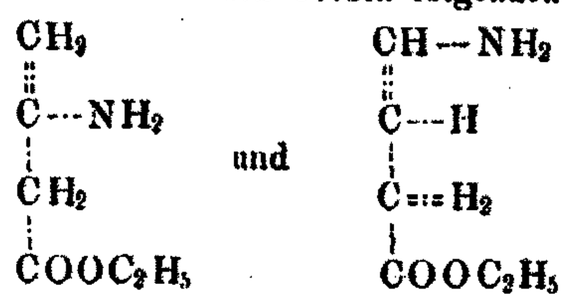
Duisberg[1]) beschrieb 1882 unter dem Namen Paramidoacetessigester eine Substanz, die er durch Einwirkung von wässrigem oder alkoholischem Ammoniak auf Acetessigester nach folgender Gleichung gewann:

$$C_6H_{10}O_3 + NH_3 = H_2O + C_6H_{11}O_2N.$$

Dieselbe erwies sich als identisch mit einer von Precht[2]) im Jahre 1878 durch Einwirkung von trocknem Ammoniak auf Acetessigester erhaltenen Substanz.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 213, 166. [2]) Diese Berichte XI, 1193.

Er hält dieselbe für eine Amidoverbindung des Acetessigesters und lässt die Wahl zwischen den beiden folgenden Formeln:



Vor einiger Zeit nun habe ich eine Verbindung[1]) beschrieben, die durch Condensation von Anilin und Acetessigester entsteht und unzweifelhaft die Phenyl-β-imidobuttersäure von der Formel $C_6H_5N{=}C\langle^{CH_3}_{CH_2-COOH}$ darstellt, indem sie glatt ins γ-Oxychinaldin übergeführt werden kann.

Es schien mir somit wahrscheinlich, dass der Paramidoacetessigester Duisberg's als β-Imidobuttersäureester,

$$NH{=}C\langle^{CH_3}_{CH_2-COOC_2H_5},$$

aufzufassen sei.

Ich untersuchte daher beide Substanzen auf ihr Verhalten gegen salpetrige Säure.

Dabei zeigte sich, dass durch den Ersatz des Ketonsauerstoffs im Acetessigester durch Ammoniakreste die Reaktionsfähigkeit der Methylengruppe gegen salpetrige Säure durchaus nicht beeinträchtigt wird[2]).

Die Phenyl-β-imidobuttersäure (Anilacetessigsäure) liefert dabei glatt das Isonitrosoanilaceton, $C_6H_5N{=}C\langle^{CH_3}_{CH{=}NOH}$, entsprechend der Bildung von Isonitrosoaceton aus Acetessigsäure, Paramidoacetessigester dagegen die dem Isonitrosoacetessigester entsprechende Verbindung, den Isonitroso-β-imidobuttersäureester, $NH{=}C\langle^{CH_3}_{CNOH-COOC_2H_5}$.

Diese Verbindung zeigt ein besonders interessantes Verhalten bei der Reduktion. Ich erhielt dabei einen Körper von der Formel

---

[1]) Diese Berichte XVI, 2593 und XVII, 540.

[2]) In Uebereinstimmung damit steht die Thatsache, dass das Methyl im Chinaldin ebenso wie im Aceton fähig ist, mit Aldehyden zu condensiren, ferner die Beobachtung, dass die jüngst von mir beschriebenen Chinizinderivate (diese Berichte XVII, 546) im Stande sind, Isonitrosokörper zu bilden.

$C_{12}H_{27}NO_4$, der sich in der Folge als Dimethylpyrroldicarbonsäureester zu erkennen gab.

Er bildet sich durch Zusammentritt zweier Moleküle des Isonitroso-β-imidobuttersäureesters unter Abspaltung von Hydroxylamin und Ammoniak nach der Gleichung:

$$2C_6H_{10}O_3N_2 + 6H = 2NH_3O + NH_3 + C_{12}H_{17}NO_4.$$

Durch Verseifung lassen sich aus diesem Körper successive 2 Moleküle Alkohol abspalten unter Bildung zweier Säuren $C_{10}H_{13}NO_4$ und $C_8H_9NO_4$. Letztere Säure verliert unter dem Einfluss des alkoholischen Kali bei höherer Temperatur 2 Moleküle Kohlensäure und liefert ein indifferentes Oel C_6H_9N, das sich durch seine charakteristischen Eigenschaften sofort als ein Homologes des Pyrrols, und zwar als Dimethylpyrrol zu erkennen gab, da es seiner Bildungsweise nach kein Methylpyrrol sein kann.

Im Folgenden gebe ich kurz das thatsächliche Material dieser Arbeit, indem ich mir vorbehalte, nach Beschaffung genügender Menge Materiales die Resultate weiterer Untersuchungen in nächster Zeit mitzutheilen.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenyl-β-imidobuttersäure.

Eine kalt gehaltene Lösung von Phenyl-β-imidobuttersäure wurde unter beständigem Umschütteln mit der äquivalenten Menge Nitritlösung versetzt. Sofort trat Gasentwicklung ein unter Abscheidung eines gelben Oeles, das von der Mutterlauge durch Ausschütteln mit Aether getrennt wurde.

Nach dem Abdunsten des Aethers blieb eine gelb gefärbte Krystallmasse zurück, die durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol in weissen, prächtigen Nädelchen vom Schmelzpunkt 180° erhalten wurde. Im Vacuum getrocknet gab die Substanz Zahlen, die mit der Formel des Isonitrosoanilacetons gut übereinstimmen.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{10}N_2O$
N	17.25	17.28 pCt.

Das Isonitrosoanilaceton entsteht aus der Phenyl-β-imidobuttersäure nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{11}NO_2 + HNO_2 = CO_2 + H_2O + C_9H_{10}N_2O.$$

Es ist leicht löslich in Aether und heissem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser, Säuren und Alkali.

Von kochender Salzsäure wird es nicht angegriffen.

Durch seine Unlöslichkeit in Alkali unterscheidet es sich vom Isonitrosoaceton. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt verpufft es.

Einwirkung von salpetriger Säure auf β-Imidobuttersäureester.

Der β-Imidobuttersäureester wurde nach der Angabe von Duisberg durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Acetessigester gewonnen. Er kann durch seine Löslichkeit in Säuren leicht von beigemengtem Acetessigester getrennt werden.

Die kalte, verdünnte, schwefelsaure Lösung wurde sofort, um Zersetzung durch die Säure zu vermeiden, unter sorgfältigem Abkühlen mit der äquivalenten Menge Nitritlösung versetzt.

Das gebildete Isonitrosoprodukt wurde von der Mutterlauge durch Aether getrennt und so als gelbes Oel erhalten, dem etwas Nitrosoacetessigester beigemengt war.

Das Produkt wurde ohne weitere Reinigung der Reduktion unterworfen.

Dimethylpyrroldicarbonsäureester.

Je 10 g des rohen Isonitroso-β-imidobuttersäureesters wurden in verdünnter Essigsäure gelöst, das gleiche Gewicht Zinkstaub unter sorgfältigem Abkühlen zugefügt und die Lösung rasch von überschüssigem Zinkstaub abfiltrirt. Sofort begann der Dimethylpyrroldicarbonsäureester in weissen, verfilzten Nadeln zu krystallisiren, die nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen über Schwefelsäure den Schmelzpunkt 130° zeigten und bei der Analyse auf die Formel $C_{12}H_{17}NO_4$ stimmende Zahlen gaben.

	Gefunden	Berechnet
C	60.39	60.25 pCt.
H	7.28	7.11 »
N	5.78	5.86 »

Der Dimethylpyrroldicarbonsäureester ist unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether. Von wässrigem Kali wird er erst bei längerem Kochen verseift. Leichter wird er von alkoholischem Kali angegriffen.

Dabei entsteht neben einer geringen Menge des dimethylpyrroldicarbonsauren Kali, das in Alkohol unlöslich sich als lockeres Pulver absetzt, als Hauptprodukt das Kalisalz des Dimethylpyrroldicarbonsäuremonoäthylesters, das aus der alkoholischen Mutterlauge durch Aether in schönen Krystalldrusen gefällt wird.

Wird die Verseifung mit alkoholischem Kali im Rohr bei 150 bis 160° ausgeführt, so entsteht als Hauptprodukt Dimethylpyrrol, während nahezu die berechnete Menge kohlensaures Kali, gemengt mit etwas dimethylpyrroldicarbonsaurem Kali, ausgeschieden wird.

Dimethylpyrroldicarbonsäuremonoäthylester.

Die Säure wurde aus der wässrigen Lösung des Kalisalzes durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällt, durch Auskochen mit Wasser von Spuren der Dicarbonsäure befreit und aus Alkohol umkrystallisirt.

Sie wurde so in feinen Nädelchen erhalten, die unter Kohlensäureabgabe nicht constant über 200° schmolzen und bei der Analyse auf die Formel $C_{10}H_{13}NO_4$ stimmende Zahlen gaben.

	Gefunden	Berechnet
C	56.46	56.87 pCt.
H	6.39	6.16 »

Die Säure ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol und Aether.

Blei und Silbersalz sind weisse, amorphe Niederschläge.

Dimethylpyrroldicarbonsäure.

Das Kalisalz dieser Säure wurde ins Bleisalz verwandelt und dies durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat vom Schwefelblei hinterliess beim Eindampfen die Dicarbonsäure als schwach röthlich gefärbte Krystallmasse, die durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Aether in glänzenden, derben, messbaren Prismen erhalten wurde. Bei rascher Krystallisation wurde die Säure in büschelförmig vereinigten Nädelchen gewonnen.

Nach den Resultaten der Analyse würde die derb krystallisirte, lufttrockne Substanz 3 Moleküle Krystallwasser enthalten, von denen sie bei 120° zwei verliert. Die analytischen Daten bedürfen indess weiterer Controle, da mir von der reinen Dicarbonsäure nur sehr geringe Mengen zur Verfügung standen und die Analyse daher mit weniger Substanz als üblich ausgeführt werden musste.

Die Dicarbonsäure ist ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger leicht in Aether.

Sie schmilzt bei 197° unter lebhafter Kohlensäureentwicklung, wobei ein Körper in feinen Nadeln sublimirt, der einen niedrigeren Schmelzpunkt hat und vielleicht die Monocarbonsäure darstellt.

Die wässrige Lösung der Dicarbonsäure giebt mit den meisten Metallsalzen Niederschläge. Blei- und Silbersalz sind schön krystallisirte Körper, während die entsprechenden Salze des Dimethylpyrroldicarbonsäuremonoäthylesters wie erwähnt amorph sind.

Dimethylpyrrol.

Das Dimethylpyrrol entsteht, wie erwähnt, als Hauptprodukt bei der Verseifung seines Dicarbonsäureesters mit alkoholischem Kali unter Druck bei 150—160°.

Die alkoholische Lösung wurde vom kohlensauren Kali filtrirt, mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisirt, von dem ausgeschiedenen schwefelsauren Kali filtrirt und der Alkohol im Wasserbade verdampft.

Das Dimethylpyrrol blieb als braungefärbtes, indifferentes Oel zurück und wurde durch Destillation mit Wasserdampf, mit welchem es äusserst leicht flüchtig ist, gereinigt. Es stellt dann ein nahezu farbloses, stark licht- und luftempfindliches Oel von chloroformähnlichem, daneben stark beissendem Geruch dar, das in Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich ist.

Es verbindet sich wie Pyrrol mit Quecksilberchlorid zu einer käsigen Doppelverbindung.

Von Säuren wird es ziemlich leicht angegriffen unter Bildung eines braunrothen Harzes.

Sein Siedepunkt scheint nahe bei 160° zu liegen, doch bedarf derselbe der Controle, da die Menge des destillirten Oels zur genauen Siedepunktsbestimmung nicht ausreichte.

Mit festem Kali getrocknet gab es die der Formel C_6H_9N entsprechenden Zahlen.

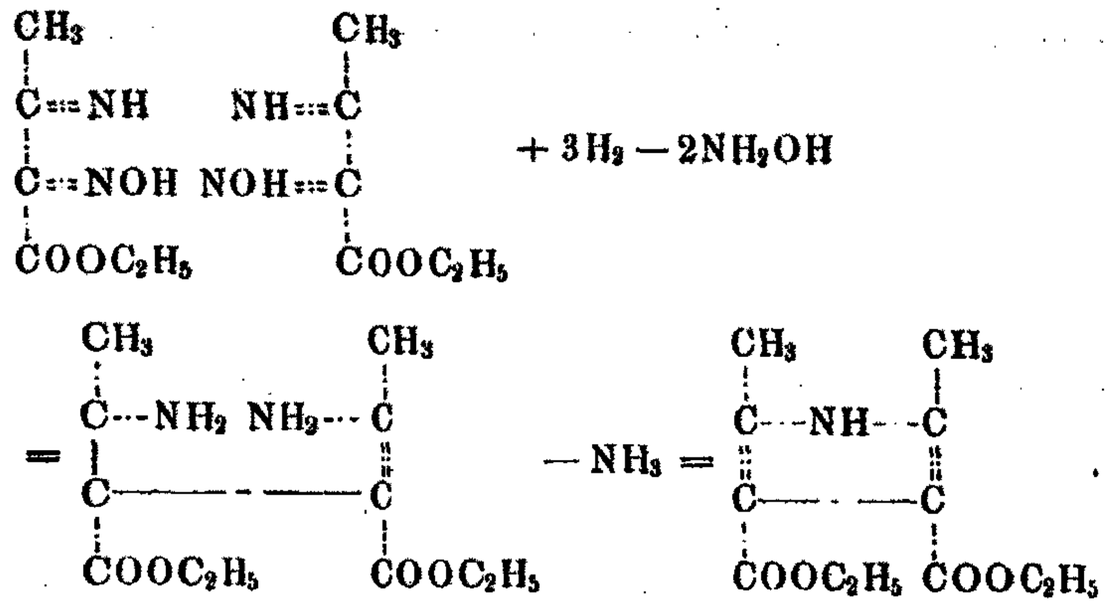
	Gefunden	Berechnet
C	75.16	75.79 pCt.
H	10.05	9.47 »

Eine genauere Untersuchung der Substanz wird zeigen, ob sie isomer oder identisch mit dem von Weidel und Ciamician (diese Berichte XIII, 79) aus dem animalischen Theer gewonnenen Dimethylpyrrol ist.

Durch die vorliegende Untersuchung scheint mir bewiesen, dass das durch Reduktion des Isonitroso-β-imidobuttersäureesters erhaltene Condensationsprodukt $C_{12}H_{17}NO_4$ als Derivat eines Dimethylpyrrols anzusehen ist, dass ihm dementsprechend die aufgelöste Formel $C_4NH(CH_3)_2(COOC_2H_5)_2$ und die Bezeichnung Dimethylpyrroldicarbonsäureester zukommt.

Die Entstehung dieses Körpers aus dem Isonitroso-β-imidobuttersäureester ist ein complicirter Process, über dessen Verlauf eine definitive Entscheidung noch nicht getroffen werden kann.

Ich glaube indess, dass sich die Condensation zweier Moleküle des Isonitroso-β-imidobuttersäureesters durch Reduktion unter Abspaltung von Hydroxylamin und Ammoniak am ungezwungensten nach folgendem Schema erklären lässt:



Ich gebe die Strukturformel des Dimethylpyrroldicarbonsäureesters mit allem Vorbehalt, da die Stellung der vier Seitengruppen im Pyrrolkerne keineswegs experimentell erwiesen ist.

Durch das Studium der Einwirkung von Ammoniak auf den Diacetbernsteinsäureester hoffe ich diese Frage experimentell entscheiden zu können. Sollte es gelingen, auch aus dieser Verbindung den Dimethylpyrroldicarbonsäureester zu gewinnen, so wäre damit die oben hypothetisch gegebene Strukturformel erwiesen.

Für meine Ansicht spricht vor allem die Neigung des Acetessigesters zur Kohlenstoffverkettung am Methylenkohlenstoff, ferner eine bei der Reduktion des Isonitrosoacetessigesters gemachte Beobachtung, die ich an dieser Stelle erwähnen möchte.

Würde die Reduktion des Isonitrosoacetessigesters analog verlaufen, wie es eben für die Reduktion des Isonitroso-β-imidobuttersäureesters beschrieben worden, so könnte dabei ein Dimethylfurfuran-dicarbonsäureester gebildet werden.

Wleugel[1]) erhielt statt dessen Ketindicarbonsäureester. Ich habe nun diese Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure, also unter veränderten Bedingungen, wiederholt und dabei, allerdings in unerheblicher Menge, einen stickstofffreien Körper vom Schmelzpunkte 134° erhalten, der mit dem Dimethylpyrroldicarbonsäureester grosse Aehnlichkeit zeigt.

Derselbe gab, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und im Vacuum getrocknet, die folgenden Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{16}O_5$
C	60.22	60.00 pCt.
H	7.26	6.66 »

[1]) Diese Berichte XV, 1050.

Eine genauere Untersuchung wird entscheiden, ob hier das gesuchte Furfuranderivat vorliegt.

Ebenso sind Versuche in Angriff genommen, dasselbe Furfuranderivat aus dem Diacetbernsteinsäureester durch Wasserabspaltung direkt zu gewinnen.

---

396. O. Fischer und E. Renouf: Ueber einige Abkömmlinge des Orthooxychinolins.

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

(Eingegangen am 17. Juli.)

Die in dieser Mittheilung beschriebenen Derivate des Orthooxychinolins (B — 1 — Oxychinolins)[1]) sind im Princip nach demselben Verfahren gewonnen worden, welches von den Hrn. Nietzki, Liebermann und Jacobson (Liebig's Annalen 211, S. 51) zur Darstellung der entsprechenden Naphtalinkörper eingeschlagen worden ist. Wir stellten uns zunächst aus Diazobenzolsulfosäure und Oxychinolin den entsprechenden Azofarbstoff her, welchen wir durch Reduction in Amidooxychinolin überführten. Aus letzterem gelang es leicht sowohl ein Dioxychinolin als auch das entsprechende Chinon des Chinolins zu gewinnen.

Zur Darstellung des erwähnten Azokörpers verfährt man genau so wie bei der entsprechenden Naphtalinverbindung, dem α-Naphtolorange.

1 Molekül Orthooxychinolin und 1 Molekül Natriumhydroxyd werden in Wasser gelöst und mit einer wässerigen Lösung von 1 Molekül Sulfanilsäure und 2 Molekülen Salzsäure vermischt. In die mit Eis gekühlte Lösung wird hierauf eine 20procentige Lösung von 1 Molekül Natriumnitrit unter fortwährendem Umrühren eingetragen. Man rührt etwa eine halbe Stunde, lässt darauf zwölf Stunden stehen und colirt. Der hierbei gebildete Azofarbstoff ist lebhaft orangefarben, bildet prächtig krystallisirende Alkalisalze, namentlich ist das Kalisalz sehr hübsch. Der aus verdünntem Alkohol in Form kleiner Nädelchen erhaltene Körper gab nach dem Trocknen bei 100° gemäss einer von Hrn. E. Sapper ausgeführten Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{11}N_3SO_4$
C	54.13	54.71 pCt.
H	3.65	3.34 »

[1]) Vergl. A. Baeyer: Zur chemischen Nomenclatur; diese Berichte XVII, 960.

Amidooxychinolin (B—1—4 Oxyamidochinolin). Wird der feuchte Farbstoff mit trocknem Zinnchlorür im Ueberschuss gemischt mit concentrirter Salzsäure erwärmt, so tritt sofort Reduktion ein und man erhält eine gelbe Lösung, woraus sich beim Erkalten das in concentrirter Salzsäure sehr schwer lösliche Zinndoppelsalz der neuen Verbindung in gelben Krystallen abscheidet. Das Salz wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in prächtigen gelben Nadeln erhalten. Das Salz schliesst jedoch leicht etwas Sulfanilsäure ein, von der es nicht so bequem getrennt werden kann. Dasselbe wird daher in stark verdünnter wässeriger Lösung direct mit Schwefelwasserstoff entzinnt und die saure Lösung im Schwefelwasserstoffstrom eingedampft. Beim Erkalten der mässig concentrirten Lösung scheidet sich etwa vorhandene Sulfanilsäure ab, während das leicht lösliche salzsaure Amidooxychinolin zurückbleibt.

Aus dieser Lösung des salzsauren Amidokörpers kann man nun mit Leichtigkeit und glatt ein Dioxychinolin gewinnen, wie unten beschrieben wird.

Will man jedoch das Amidooxychinolin isoliren, so übersättigt man die concentrirte Lösung des salzsauren Salzes mit trockner Soda und schüttelt möglichst rasch mit reinem Aether aus. Der Aetherauszug scheidet nach dem Abdampfen des Lösungsmittels die Base in gelblich krystallinischen Massen ab, die an der Luft sich rasch zersetzen und grau werden. Aus Benzol kann man bei raschem Arbeiten die Base umkrystallisiren.

Die Substanz ist ziemlich leicht zersetzlich, besonders in nicht völlig reinem Zustande, so genügt bereits einiges Erwärmen mit Wasser oder Alkohol, um den Körper in unerquickliche Zersetzungsprodukte zu verwandeln.

Die Salze der Base sind dagegen beständig. Namentlich ist das Sulfat ein leicht rein darzustellender Körper in Folge seiner schweren Löslichkeit in Wasser. Handelt es sich daher nicht darum die Base zu gewinnen, so kann man die oben erwähnte entzinnte Lösung des salzsauren Salzes nach der Neutralisation mit Soda mit verdünnter Schwefelsäure versetzen, wobei man sicher ist, dass nach einigem Stehen beinahe alles Sulfat des Amidooxychinolins in weichen, seideglänzenden, gelblichweissen Nädelchen abgeschieden wird.

Das schwefelsaure Salz besitzt die Zusammensetzung:

$$C_9H_8N_2O \,.\, H_2SO_4.$$

	Berechnet	Gefunden
SO_4	37.1	36.8 pCt.

Das salzsaure Salz ist in Wasser sehr leicht löslish, wird jedoch beim Stehen der concentrirten Lösung über Aetzkalk in Form von gelbbraunen Nadeln erhalten.

Dasselbe besitzt die Zusammensetzung: $C_9H_8N_2O$, $2HCl$.

	Gefunden	Berechnet
Cl	30.29	30.47 pCt.

Chinolinochinon (B—1—4). Zur Darstellung des Chinons wird das Sulfat des Amidooxychinolins mit etwa 100 Theilen kalten Wassers angerührt, dann verdünnte Schwefelsäure zugegeben und nun mit einem Ueberschuss von concentrirter Kaliumdichromatlösung versetzt. Die Oxydation geht rasch von statten, indem sich das Sulfat auflöst. Man schüttelt nun die saure Lösung sofort mit Chloroform aus. Beim Abdampfen des Lösungsmittels bleibt das Chinon in Form von grünlichgelben Krusten zurück. Aus Benzol oder besser aus Alkohol umkrystallisirt, erhält man es in schönen, weichen, flachen Nadeln mit eigenthümlichem grünen Schimmer. Beim Erhitzen zersetzt sich das Chinon bei etwa 110—120°.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_5NO_2$
C	68.01	67.93 pCt.
H	3.4	3.14 »

Das Chinon besitzt nur schwach basische Eigenschaften. Die Salze mit Mineralsäuren werden durch Wasser zersetzt, so dass man die Substanz aus verdünnter salzsaurer oder schwefelsaurer Lösung mit Aether ausschütteln kann.

Das salzsaure Salz wird durch Auflösen des Chinons in 25procentiger Salzsäure nach einigem Stehen als krystallinisches gelbes Pulver gewonnen. Dasselbe kann aus etwa 10procentiger Salzsäure umkrystallisirt werden und bildet so schön hellgelbe Büschel.

Sehr unbeständig ist das Chinolinchinon Alkalien gegenüber. Natronlauge, Barytwasser, selbst Sodalösung oder kohlensaurer Baryt zersetzen die Substanz rasch in zum Theil braune amorphe Körper.

Anilid des Chinolinchinons. Diese schöne Substanz, welche die grösste Aehnlichkeit mit der von Zincke (diese Berichte XII, 1644) dargestellten Anilinverbindung des α-Naphtochinons zeigt, wird erhalten durch kurzes Kochen einer alkoholischen Lösung des Chinons mit überschüssigem Anilin. Man versetzt darauf mit verdünnter Essigsäure, um das überschüssige Anilin zu lösen und fällt die Substanz mit Wasser aus. Aus verdünntem Alkohol werden kleine kupferrothe Blättchen mit grünem Oberflächenschimmer erhalten. Die Substanz färbt dunkelkupferroth. Sie löst sich in kalten verdünnten Mineralsäuren mit violetter Farbe. Ihr Schmelzpunkt lässt sich wegen der tiefdunklen Farbe schwer genau bestimmen, er liegt, wie es scheint, etwas über 190°.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{10}N_2O_2$
C	71.2	72.0 pCt.
H	4.5	4.0 »

Durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure wird die Substanz rasch gespalten, indem das schwer lösliche salzsaure Dioxychinolin (Chinolinhydrochinon) sich alsbald in gelben Nadeln abscheidet. Umgekehrt geht das Dioxychinolin beim Stehen mit Anilin in alkoholischer Lösung an der Luft langsam in das Chinonanilid über.

Chinolinhydrochinon (B—1—4 Dioxychinolin). Wie gewöhnliches Chinon durch schweflige Säure in Hydrochinon übergeht, so wird auch das Chinolinchinon in alkoholischer Lösung durch schweflige Säure rasch in das entsprechende Chinolinhydrochinon übergeführt, welches sich in Form des schwerlöslichen Sulfats als gelbe krystallinische Masse abscheidet. Durch Neutralisiren der wässerigen Auflösung des schwefelsauren Salzes mit Soda und Extraktion mit Aether wird das Hydrochinon des Chinolins als farblose Nadeln erhalten.

Es ist jedoch keineswegs nöthig, zur Erlangung dieser Substanz das Chinon des Chinolins zu isoliren. Viel zweckmässiger gewinnt man diesen Körper direkt aus Amidooxychinolin. Versetzt man eine verdünnte salzsaure Lösung des Amidooxychinolins mit Kaliumdichromatlösung im Ueberschuss, giebt dann sofort schweflige Säure zu, so lässt sich durch Concentriren der Lösung beinahe quantitativ das gebildete Chinolinhydrochinon als Sulfat gewinnen.

Das Chinolinhydrochinon wird zweckmässig durch Umkrystallisiren aus Benzol, worin dasselbe in der Kälte ziemlich wenig löslich ist, gereinigt. Man erhält dasselbe so in Form von schönen, dünnen Nadeln.

	Gefunden	Berechnet
C	66.7	67.08 pCt.
H	4.7	4.35 »

Das Chinolinhydrochinon löst sich ziemlich leicht in Wasser, jedoch wird diese Lösung namentlich beim Erwärmen rasch unter Abscheidung brauner, amorpher Körper zersetzt. Die Salze des Chinolinhydrochinons sind dagegen beständig. Das Sulfat krystallisirt in weichen, orangegelben Nadeln, ist in Wasser schwer löslich. Beim Erhitzen für sich zersetzt es sich erst gegen 220°. Das salzsaure Salz bildet orangefarbene Nadeln und ist in Wasser leichter löslich als das Sulfat.

Das Hydrochinon des Chinolins wird in concentrirter alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid schon in der Kälte in das Chinon übergeführt.

Constitution der beschriebenen Körper.

Beim Chinolin ist eine grosse Mannigfaltigkeit bezüglich der Chinonabkömmlinge zu erwarten; so können allein im Benzolkern nach dem heutigen Stand unserer Kenntnisse 3 isomere Chinone erwartet

werden, da dem analogen β-Naphtochinon im Chinolin zwei verschiedene Stellungen entsprechen.

Wir haben bei den oben besprochenen Abkömmlingen des Orthooxychinolins lediglich wegen der Analogie mit den entsprechenden Derivaten des Naphtols angenommen, dass diese Substanzen auch die dem α-Naphtochinon entsprechende Stellung im Molekül des Chinolins einnehmen, so dass das Amidooxychinolin als B-1-4-Derivat angenommen wurde. Einen sicheren experimentellen Beweis für diese Annahme haben wir bisher noch nicht gefunden.

Dahingegen liess sich nachweisen, dass diese Substanzen durch Substitution nur im Benzolkern des Chinolins entstanden sind, da das Amidooxychinolin durch Oxydation mit Permanganatlösung sich ganz glatt in Pyridindicarbonsäure überführen liess. Zu letzterem Zweck wurde das schwefelsaure Salz des Amidooxychinolins mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat in verdünnter alkalischer Lösung oxydirt. Die Reaktion verläuft anfangs in der Kälte, später wird sie durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt. Die Isolirung der Pyridindicarbonsäure geschah in bekannter Weise.

So wie das Orthooxychinolin sind auch seine Isomeren im Stande, mit Diazosalzen Farbstoffe zu bilden. Sehr schön ist der Azofarbstoff aus Diazosulfanilsäure und Paraoxychinolin, welcher leicht in prächtigen orangegelben Prismen erhalten wird. Der entsprechende Azofarbstoff des Metaoxychinolins ist ebenfalls orangefarben. Wir beabsichtigen, die aus letzteren Farbstoffen erhältlichen Amidooxychinoline darzustellen und namentlich bezüglich ihrer Fähigkeit, Chinone zu bilden, zu untersuchen.

---

397. H. von Pechmann und W. Welsh: II. Ueber einige neue Cumarine.

[Mitth. aus dem Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(*Eingegangen am 17. Juli.*)

Vor Kurzem hat der Eine von uns in diesen Berichten XVII, 929 eine Reaktion beschrieben, durch welche die direkte Ueberführung von Phenolen in Cumarine ermöglicht worden ist. Dieselbe beruht auf der combinirten Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure und Phenolen auf Aepfelsäure und kann durch die Annahme erklärt werden, dass der in der ersten Phase der Reaktion durch Abspaltung von Ameisensäure aus der Aepfelsäure entstehende Halbaldehyd der Malonsäure sich in einer zweiten Phase mit dem Phenol nach Art der

Aldehydcondensationen und unter Bildung von 2 Molekülen Wasser zu dem Cumarin verbindet. Folgende Gleichungen drücken diesen Vorgang aus:

$$\begin{array}{l} CH(OH).COOH \\ | \\ CH_2.COOH \end{array} = \begin{array}{l} CHO \\ | \\ CH_2.COOH \end{array} + CH_2O_2,$$

$$\begin{array}{l} CHO \\ | \\ CH_2.COOH \end{array} + C_6H_5OH = \begin{array}{l} CH\cdots C_6H_4 \\ \| \qquad\quad > O \\ CH\cdots CO \end{array} + 2H_2O.$$

In der citirten Abhandlung wurde gezeigt, dass man mittelst dieser Reaktion vom gewöhnlichen Phenol zum Cumarin, vom Resorcin zum Umbelliferon und vom Pyrogallol zum Daphnetin gelangen kann. Es erübrigte jetzt noch, die geschilderte Reaktion in Bezug auf ihre allgemeine Anwendbarkeit genauer zu untersuchen. Wir haben zu diesem Zwecke die Hauptrepräsentanten der Phenole in Gegenwart von Schwefelsäure auf Aepfelsäure einwirken lassen und zwar unter den Bedingungen, welche früher bei der Darstellung des Umbelliferons näher beschrieben worden sind.

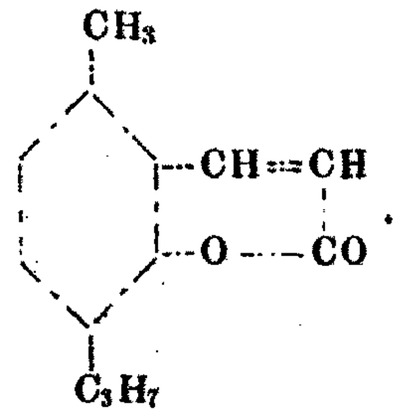
Es hat sich ergeben, dass unter diesen Umständen zwar alle von uns angewandten Phenole, mit Ausnahme des Phloroglucins, sich mit Aepfelsäure zu cumarinartigen Verbindungen vereinigen lassen, dass indessen die Reaktionsfähigkeit der einzelnen Phenole gegen diese Säure eine sehr verschiedene ist. Während Resorcin, Orcin und Pyrogallol reichliche Mengen der entsprechenden Cumarine lieferten, erhielten wir aus Phenol, Kresol, Thymol, Hydrochinon und Naphtol nur geringe Ausbeuten an den gesuchten Verbindungen.

Die neuen Cumarine, welche wir etwas genauer untersucht haben, sind in Folgendem beschrieben. Sowohl in ihren physikalischen, wie in ihren chemischen Eigenschaften zeigen sie eine vollständige Analogie mit den schon bekannten Gliedern dieser Körperklasse. So sind sie theils durch ihren charakteristischen Geruch, theils durch die eigenthümlichen Fluorescenzerscheinungen ihrer Lösungen ausgezeichnet; auch geben sie alle Reaktionen der Cumarine, so namentlich diejenige, durch Einwirkung von Alkalien unter Wasseraufnahme in Säuren überzugehen, welche in einer unbeständigen, der Cumarinsäure, und in einer beständigen, der Cumarsäure entsprechenden Modifikation auftreten können.

Thymol und Aepfelsäure.

Lässt man in der früher geschilderten Weise concentrirte Schwefelsäure auf ein inniges Gemenge molekularer Quantitäten von Thymol und Aepfelsäure einwirken und giesst das Reaktionsprodukt nach dem Erkalten in Wasser, so scheidet sich neben unangegriffenem Thymol die neue Verbindung harzförmig ab. Man versetzt hierauf vorsichtig

mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion, extrahirt mit Aether und unterwirft den nach dem Wegkochen desselben bleibenden syrupförmigen Rückstand aus einer Retorte der Destillation. Das Destillat verwandelt sich in einer Kältemischung nach einiger Zeit in eine farblose Krystallmasse, welche durch Ausbreiten auf einer porösen Platte von anhängendem Oel befreit werden kann. Durch Umkrystallisiren aus stark verdünntem Alkohol wird die neue Verbindung in Form farbloser Nädelchen erhalten. Nach Entstehungsweise und Analyse liegt in ihr ein Cumarin des Cymols vor, nämlich das

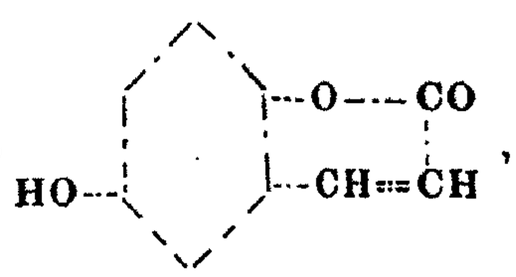
o-Methyl-*p*-Propylcumarin, 

Ber. für $C_{13}H_{14}O_2$		Gefunden
C	77.2	76.6 pCt.
H	6.9	7.2 »

Die Verbindung krystallysirt aus Wasser oder sehr verdünntem Alkohol in feinen, weissen Nadeln und besitzt einen angenehmen, zugleich an Thymol und Cumarin erinnernden Geruch. Sie schmilzt bei 53° und destillirt unzersetzt zwischen 220—230°. Sie ist sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol und Chloroform. Gegen Alkalien verhält sie sich wie das gewöhnliche Cumarin.

Hydrochinon und Aepfelsäure.

Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf diese beiden Körper entsteht ein Oxycumarin, welches mit dem Umbelliferon isomer ist und als

Metaoxycumarin, 

bezeichnet werden muss. Es liegt in diesem Körper die Muttersubstanz des von Tiemann und Müller[1]) aus Metamethoxysalicylaldehyd mittelst der Perkin'schen Reaktion gewonnenen Metamethoxycumarins vor.

[1]) Diese Berichte XIV, 1996.

Zu seiner Darstellung werden 12 g Aepfelsäure und 10 g Hydrochinon zusammengeschmolzen und mit 20 g concentrirter Schwefelsäure im Oelbad auf 150—160° erhitzt. Nach Beendigung der lebhaften Reaktion lässt man abkühlen und fällt die neue Verbindung durch Zusatz von Wasser aus. Zur Reinigung wird sie in verdünnter Natronlauge aufgenommen, durch Einleiten von Kohlensäure wieder abgeschieden und schliesslich durch Umkrystallisiren aus viel kochendem Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt ist, in Form farbloser Nadeln gewonnen. Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung der Verbindung.

	Ber. für $C_9H_6O_3$	Gefunden
C	66.7	66.7 pCt.
H	3.7	3.7 »

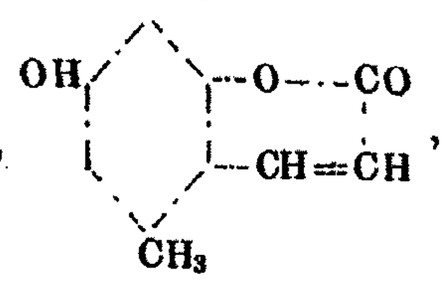
Schmelzpunkt 248—250°. Der Körper ist schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig. Von concentrirter Schwefelsäure wird er farblos gelöst. Die Lösung in Alkalien ist ebenfalls farblos und zeigt keine Fluorescenzerscheinung. Eisenchlorid giebt keine Reaktion.

Acetylverbindung. Das Metaoxycumarin wird durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in ein Acetylderivat verwandelt, welches aus verdünntem Alkohol in prächtigen Nadeln krystallisirt. Schmelzpunkt 147°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform.

Orcin und Aepfelsäure.

Erhitzt man eine innige Mischung molekularer Mengen dieser beiden Substanzen mit dem doppelten Gewicht concentrirter Schwefelsäure auf einem Drahtnetze bis zum beginnenden Schäumen und entfernt hierauf die Flamme, so vollzieht sich unter lebhaftem, periodisch wiederkehrendem Aufbrausen die Einwirkung in wenigen Minuten von selbst. Giesst man nun in Wasser oder, beim Arbeiten mit grösseren Portionen, auf Eis, so wird das Reaktionsprodukt in farblosen, nach kurzer Zeit krystallinisch werdenden Flocken abgeschieden, welche von Alkalien mit intensiv blauer Fluorescenz aufgelöst werden.

Die Reaktion ist so elegant, dass sie sich zu einem Vorlesungsversuch eignet und verläuft quantitativ. Die neue Verbindung ist homolog mit dem Umbelliferon und kann als

Homoumbelliferon, 

,

bezeichnet werden. Für die Analyse wurde das Rohprodukt in ver-

dünnter Natronlauge aufgenommen, mit Schwefelsäure wieder ausgefällt und einige Male aus Aceton umkrystallisirt. Auf diese Weise wurden gelbliche Täfelchen gewonnen, welche folgende Zahlen gaben:

	Ber. für $C_{10}H_8O_3$	Gefunden
C	68.1	67.8 pCt.
H	4.5	4.5 »

Schmelzpunkt 248°. Die Verbindung ist löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton, unlöslich in Wasser, Benzol und Chloroform. In physikalischer und chemischer Hinsicht zeigt sie die grösste Aehnlichkeit mit dem Umbelliferon. Mit Alkalien bildet sie blau fluorescirende Lösungen, welche beim Erwärmen farblos werden. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure zeigt ebenfalls eine blaue Fluorescenz. Eisenchlorid giebt keine Reaktion.

Verhalten in der Kalischmelze. Wie alle Cumarine, deren Verhalten gegen schmelzendes Kali studirt worden ist, so erleidet auch das Homoumbelliferon Spaltung in Essigsäure und einen Aldehyd. Letzterer erwies sich als identisch mit dem Orcylaldehyd, welcher von Tiemann und Helkenberg[1]) mittelst der Chloroformreaktion aus Orcin erhalten worden ist.

Zur Darstellung dieses Körpers aus dem Homoumbelliferon wurde letzteres vorsichtig mit 5 Theilen Aetzkali geschmolzen, bis eine Probe nach dem Ansäuern und Aufkochen beim Versetzen mit verdünnter Natronlauge nicht mehr oder nur noch schwach fluorescirte. Hierauf wurde in Wasser gelöst, angesäuert, mit Aether extrahirt und unter Zusatz von Thierkohle aus Wasser umkrystallisirt. Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_8H_8O_3$	Gefunden
C	63.1	62.6 pCt.
H	5.2	5.2 »

Schmelzpunkt 179°. Löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Eisenchlorid giebt eine rothbraune Reaktion. Dass in dieser Verbindung wirklich ein Aldehyd vorliegt, ergiebt sich auch aus ihrem Verhalten gegen Phenylhydrazin, mit welchem Reagens sie eine schön krystallisirende Verbindung eingeht.

Acetylverbindung. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wird das Homoumbelliferon in einen Acetyläther verwandelt, welcher bei 126—127° schmilzt und, wie nicht anders zu erwarten, identisch mit dem Homacetoxycumarin ist, das Tiemann und Helkenberg[2]) mittelst der Perkin'schen Reaktion aus Orcylaldehyd dargestellt haben.

---

[1]) Diese Berichte XII, 1001.
[2]) Diese Berichte XII, 1002.

β-Naphtol und Aepfelsäure.

Unter den bekannten Bedingungen vereinigen sich diese beiden Körper zu einer Verbindung, welche als ein

Cumarin des Naphtalins, $C_{10}H_6 \left\langle \begin{matrix} O - - CO \\ | \\ CH = CH \end{matrix} \right.$,

betrachtet werden muss. Dasselbe erwies sich als verschieden von dem β-Naphtocumarin, welches Kauffmann[1]) aus β-Naphtolaldehyd dargestellt hat, was nicht befremden kann, da theoretisch zwei vom β-Naphtol sich ableitende Cumarine denkbar sind.

Die neue Verbindung krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schwach gelblichen Nadeln, die analysirt wurden.

	Ber. für $C_{13}H_8O_2$	Gefunden
C	79.59	78.7 pCt.
H	4.08	4.1 »

Schmelzpunkt 141°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol, Essigsäure, Benzol und Chloroform. Gegen Alkalien verhält sie sich wie das Cumarin des Benzols.

Aus α-Naphtol konnten mittelst der Aepfelsäurereaktion nur Spuren eines krystallisirenden Condensationsproduktes gewonnen werden.

Phloroglucin und Aepfelsäure.

Nach den geläufigen Anschauungen über die Natur des Aesculetins, insbesondere den Untersuchungen von Will[2]) über diesen Körper, gilt derselbe als ein Dioxycumarin, welches zum Phloroglucin in derselben Beziehung steht, wie z. B. das Daphnetin zum Pyrogallol, und man hätte deshalb erwarten sollen, dass das Aesculetin mittels der Aepfelsäurereaktion aus Phloroglucin synthetisch dargestellt werden könnte. Diese Vermuthung bestätigte sich jedoch nicht, denn es war unmöglich, unter den gewöhnlichen Versuchsbedingungen irgend eine Substanz von cumarinartigem Charakter aus Aepfelsäure und dem genannten Phenol zu gewinnen.

Wenn schon deshalb gegen die Annahme, dass das dem Aesculetin zu Grunde liegende Trioxybenzol das Phloroglucin ist, Bedenken erhoben werden müssen, so wurden diese Zweifel noch durch folgende Betrachtung bestärkt:

Bei einer Vergleichung der durch Einwirkung von Phenolen auf Acetessigäther entstehenden, in der Seitenkette methylirten Cumarine mit den gewöhnlichen Cumarinen hat sich ergeben, dass diejenigen

---

[1]) Diese Berichte XV, 804.

[2]) Diese Berichte XVI, 2114.

Glieder dieser beiden Gruppen, welche sich von demselben Phenol ableiten, in ihrem ganzen Verhalten und namentlich in ihren Farbenreaktionen die grösste Analogie an den Tag legen. Da nun das durch Condensation von Acetessigäther mit Phloroglucin gebildete Dioxycumarin, über welches demnächst berichtet werden soll, nicht die geringste Aehnlichkeit mit dem Aesculetin besitzt, so dürfte man zu dem Schlusse berechtigt sein, dass das Aesculetin zu dem Phloroglucin in keiner Beziehung steht. Allem Anscheine nach ist es demnach das dritte, kürzlich von Barth und Schreder[1]) dargestellte isomere Trioxybenzol, das Oxyhydrochinon, welches dem Aesculetin zu Grunde liegt, und es soll der Versuch gemacht werden, diese Ansicht durch die Synthese des Aesculetins aus Oxyhydrochinon zu bestätigen.

---

398. W. H. Perkin (junior): Ueber die Einwirkung von Dibrombernsteinsäureäther auf Malonsäureäther.

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

(Eingegangen am 17. Juli.)

Trimethylentetracarbonsäureäther (1, 1, 2, 3)[2]).

Zu einer Lösung von 4 g Natrium in etwa 50 g absolutem Alkohol wurden 14 g Malonsäureäther unter Abkühlung zugegeben, und dann nach und nach eine alkoholische Lösung von 28 g Dibrombernsteinsäureäther hinzugefügt.

Es fand eine lebhafte Reaktion statt, so dass es nöthig war nach jedem Zusatz von Bromid gut abzukühlen.

Das stark gelb gefärbte Produkt wurde dann bis zur neutralen Reaktion (nach etwa 2 Stunden) auf dem Wasserbad erwärmt, mit Wasser verdünnt und das abgeschiedene Oel mit Aether ausgezogen.

Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb ein bräunlich gefärbtes Oel zurück, welches zunächst in Vacuum (bei 85 mm) sehr sorgfältig fraktionirt wurde. Bei der ersten Destillation ging etwa die Hälfte zwischen 235—255° über, und schliesslich nach oft wiederholtem Fraktioniren bekam man ein farbloses Oel, welches bei 245—247° (bei 85 mm) constant überging und folgende Zahlen bei der Analyse gab.

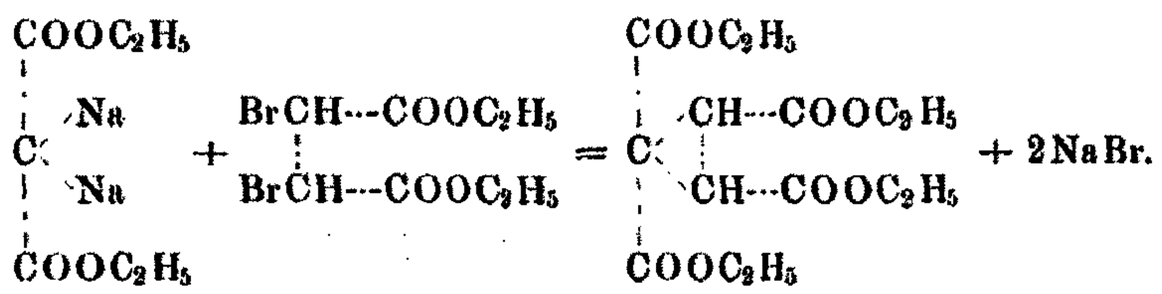
	Ber. für $C_{15}H_{22}O_8$	Gefunden
C	54.54	54.04 pCt.
H	6.67	7.16 »
O	38.79	38.80 »

---

[1]) Monatshefte f. Chem. IV, 176.

[2]) In Bezug auf die Nomenclatur vergl. Baeyer, diese Berichte XVII, 960.

Es war also Trimethylentetracarbonsäureäther (1, 1, 2, 3) entstanden nach der folgenden Gleichung:



Derselbe bildet ein sehr dickes farbloses, angenehm riechendes Oel, welches in einer Kältemischung nicht erstarrt.

Trimethylentetracarbonsäure (1, 1, 2, 3).

Um diese Säure zu bekommen, wurde der ganz reine Aether mit einem Ueberschuss ziemlich concentrirter Natronlauge etwa 5 Stunden am Rückflusskühler gekocht und schliesslich fast zur Trockne eingedampft. Der etwas bräunlich gefärbte Rückstand wurde dann mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 1) angesäuert und mit ganz reinem Aether mehrmals extrahirt. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium und Abdestilliren des Aethers blieb ein fast farbloses sehr dickes Oel zurück, welches nach längerem Stehen über Schwefelsäure im Vacuum zum grössten Theil erstarrte.

Die Säure wurde zur Entfernung von Spuren von öligen Substanzen auf einem Thonteller ausgebreitet, nachher mehrmals mit Benzol und Ligroin gewaschen, und schliesslich über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet. Die Analyse gab folgendes Resultat:

	Berechnet für $COOH>C<\begin{smallmatrix}CH\text{---}COOH\\ CH\text{---}COOH\end{smallmatrix}$	Gefunden
C	38.53	39.26 pCt.
H	2.75	3.43 »
O	58.72	57.31 »

Es war also Trimethylentetracarbonsäure (1, 1, 2, 3). Dieselbe bildet eine harte farblose krystallinische Masse, welche bei 95—100° unter Kohlensäureentwicklung schmilzt.

Sie ist leicht löslich in Wasser, Aether, Alkohol und Aceton, schwer löslich in Ligroin, Benzol und Toluol, und ist eine sehr starke Säure.

Das aus dem Ammoniaksalz durch Fällen mit Silbernitrat als weisser amorpher Niederschlag erhaltene Silbersalz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Berechnet für $COOAg\diagdown\ \ \diagup CH\cdots COOAg$ $>C<$ $COOAg\diagup\ \ \diagdown CH\cdots COOAg$	Gefunden
C	13.00	13.31 pCt.
H	0.30	0.78 »
Ag	66.87	66.24 »
O	19.82	19.67 »

Beim Erwärmen zersetzt sich das Silbersalz plötzlich unter bedeutender Gasentwicklung und Hinterlassung von Silber, das mit etwas Kohle gemischt ist.

Eine Lösung des Ammoniaksalzes giebt mit Kupfersulfat keinen Niederschlag, Baryumchlorid aber fällt das Baryumsalz als weisse gelatinöse Masse, sehr schwer löslich in Wasser.

Das Calciumsalz wird auf Zusatz von Calciumchlorid zu einer verdünnten Lösung des Ammoniaksalzes nicht gefällt, beim Erwärmen aber scheidet sich das Salz krystallinisch aus, löst sich aber beim Abkühlen fast vollständig wieder auf. Es ist daher viel leichter löslich in kaltem wie in heissem Wasser. Die Analyse des mit heissem Wasser gut gewaschenen und über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Salzes gab folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_7H_2O_8Ca_2 + H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.
Ca	25.64	25.07	25.12 pCt.
H_2O	5.71	5.91	5.91 »

Trimethylentricarbonsäure (1, 2, 3).

Erhitzt man Trimethylentetracarbonsäure (1, 1, 2, 3) längere Zeit auf 190—200° im Oelbade, so entwickelt sich fortwährend Kohlensäure und Wasser und es hinterbleibt ein bräunlich gefärbtes Oel, welches beim Erkalten nicht erstarrt.

Um dieses Produkt zu reinigen, wird es in ziemlich concentrirter Natronlauge gelöst und die Lösung einige Zeit mit reiner Thierkohle gekocht und filtrirt.

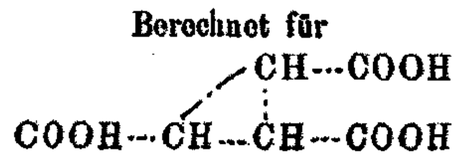
Das fast farblose Filtrat wird dann mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und mehrmals mit Aether extrahirt.

Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt ein fast farbloses Oel, welches nach längerem Stehen über Schwefelsäure im Vacuum krystallinisch erstarrte.

Zur Reinigung wurden die Krystalle zuerst auf einem Thonteller ausgebreitet und schliesslich mehrmals mit Benzol und Ligroin gewaschen.

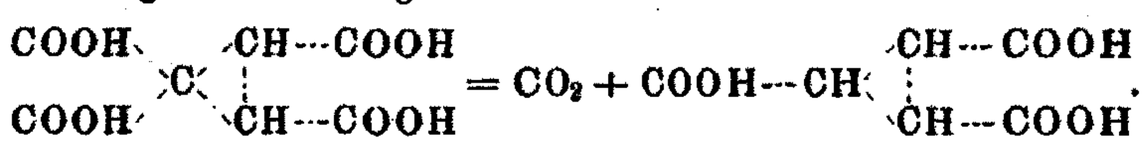
Leider konnte die Säure wegen Mangel an Material nicht umkrystallisirt werden.

Die Analyse der bei 120° getrockneten Substanz gab die folgenden Zahlen:



	Berechnet für	Gefunden I.	Gefunden II.
C	41.38	41.59	41.49 pCt.
H	3.45	4.07	3.99 »
O	55.17	54.34	54.52 »

Es hatte sich also die Trimethylentricarbonsäure (1, 2, 3) gebildet nach folgender Gleichung:



Diese Säure schmilzt bei etwa 145—150°.

Sie ist in Wasser, Alkohol und Aceton leicht löslich; in Ligroin, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform dagegen schwer löslich, und konnte nur aus einem Gemisch von Benzol und wenig Alkohol beim Verdunsten krystallinisch erhalten werden.

Beim Erhitzen entweicht zuerst Wasser, dann verkohlt die Säure zum Theil, und es destillirt eine kleine Quantität eines farblosen Oeles ab, welches beim Abkühlen krystallinisch erstarrt. — Das Sublimat ist schwer löslich in Aether und also wahrscheinlich das Anhydrid der Säure.

Das Silbersalz wurde aus dem Ammoniaksalz durch Fällen mit Silbernitrat als weisser, körniger Niederschlag erhalten, und gab nach dem Auswaschen und Trocknen bei 130° die folgenden Zahlen:

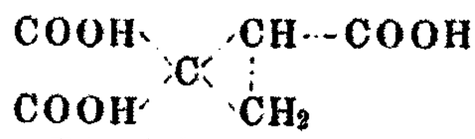
	Berechnet für $C_6H_3O_6Ag_3$	Gefunden
C	14.54	14.93 pCt.
H	0.61	1.02 »
Ag	65.46	65.06 »
O	19.39	18.99 »

Das Silbersalz verpufft nicht beim Erhitzen.

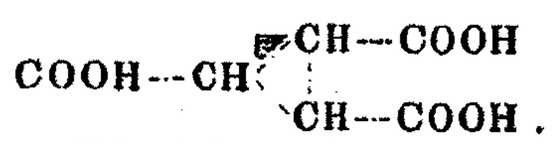
Kupfervitriol giebt mit einer Lösung des Ammoniaksalzes einen sehr schönen hellgrünen Niederschlag, schwer löslich in Wasser. Baryumchlorid und Bleiacetat geben weisse, sehr schwer lösliche

Niederschläge. Auf Zusatz von Chlorcalcium zu dem Ammoniaksalz fällt kein Salz aus, beim gelinden Erwärmen aber wird es krystallinisch abgeschieden. Dieses Salz ist viel leichter löslich in kaltem Wasser, wie das Calciumsalz der Tetracarbonsäure, scheint aber in kochendem Wasser fast unlöslich zu sein.

Diese Trimethylentricarbonsäure (1, 2, 3) ist isomer mit der von Conrad & Guthzeit (diese Berichte XVII, 1186) durch die Einwirkung von α-β-Dibrompropionsäureäther auf Malonsäureäther erhaltene Trimethylentricarbonsäure (1, 1, 2), wie aus den folgenden Constitutionsformeln ersichtlich:



Trimethylentricarbonsäure (1, 1, 2)



Trimethylentricarbonsäure (1, 2, 3)

Sie ist ferner isomer mit der Akonitsäure, Carboxylglutaconsäure u. s. w., und vielleicht identisch mit der von Baeyer (Annalen 135, 206) durch die Einwirkung von Natrium auf Bromessigäther erhaltenen Aceconitsäure).

Die Trimethylentricarbonsäure (1, 2, 3) ist deswegen von Interesse, weil sie das Derivat des Trimethylens ist, welches der Hydromellithsäure des Benzols entspricht.

Bemerkenswerth ist es, dass die Hydromellithsäure gleich der Trimethylentricarbonsäure (1, 2, 3) ein Calciumsalz giebt, welches in heissem Wasser viel schwerer löslich ist als in kaltem.

In Folgendem sind die bisher dargestellten Tri- und Tetramethylenderivate tabellarisch zusammengestellt:

Formel	Namen	Schmelzpunkt	Siedepunkt (bei 720 mm)	Siedepunkt des Aethers (bei 720 mm)
$CH_3 \cdots CO \cdots C(COOH)(CH \cdots CH_3)(CH_2)$	Acetylmethyltrimethylencarbonsäure (1, 2, 1)	flüssig	—	210—215°
$CH_3 \cdots CO \cdots CH(CH_2) \cdots CH_2 \cdots CH_2$	Acetyltetramethylen	flüssig	109—110° (?)	—
$C_6H_5 \cdots CO \cdots CH(CH_2) \cdots CH_2 \cdots CH_2$	Benzoyltetramethylen	flüssig	258—260°	—
$CH_3 \cdots CO \cdots C(COOH)(CH_2) \cdots CH_2 \cdots CH_2$	Acetyltetramethylencarbonsäure (1, 1)	115°	—	224—225°
$C_6H_5 \cdots CO \cdots C(COOH)(CH_2) \cdots CH_2 \cdots CH_2$	Benzoyltetramethylencarbonsäure (1, 1)	aus Aether 142—144° aus Wasser 149—150°	—	Schmelzpunkt 59—60°
$COOH \cdots CH(CH_2) \cdots CH_2 \cdots CH_2$	Tetramethylencarbonsäure	flüssig	193—195°	151—151.5°
$COOH \cdots C(COOH)(CH_2) \cdots CH_2 \cdots CH_2$	Tetramethylendicarbonsäure (1, 1)	154—156°	—	223—225°
$CH_3 \cdots CO \cdots CH(CH_2) \cdots CH_2$	Acetyltrimethylen	flüssig	112—113°	—

Formel	Namen	Schmelzpunkt	Siedepunkt (bei 720 mm)	Siedepunkt des Aethers (bei 720 mm)
$C_6H_5 \cdots CO \cdots CH\langle^{CH_2}_{CH_2}$	Benzoyltrimethylen	flüssig	239—239.5°	—
$CH_3 \cdots CO \cdots C\langle^{CH_2}_{CH_2}$, COOH	Acetyltrimethylencarbonsäure (1, 1)	flüssig	—	197—200°
$C_6H_5 \cdots CO \cdots C\langle^{CH_2}_{CH_2}$, COOH	Benzoyltrimethylencarbonsäure (1, 1)	148—149°	—	280—283°
COOH—$CH\langle^{CH_2}_{CH_2}$	Trimethylenmonocarbonsäure	flüssig	188—190°	—
COOH, COOH, $C\langle^{CH_2}_{CH_2}$	Trimethylendicarbonsäure (1, 1)	140—141°	—	206—208°
*) COOH—$CH\langle^{CH \cdots COOH}_{CH_2}$	Trimethylendicarbonsäure (1, 2)	137°	—	—
*) COOH, COOH, $C\langle^{CH \cdots COOH}_{CH_2}$	Trimethylentricarbonsäure (1, 1, 2)	184°	—	276° (bei 760 mm)
COOH—$CH\langle^{CH \cdots COOH}_{CH \cdots COOH}$	Trimethylentricarbonsäure (1, 2, 3)	145—150°	—	—
COOH, COOH, $C\langle^{CH \cdots COOH}_{CH \cdots COOH}$	Trimethylentetracarbonsäure (1, 1, 2, 3)	95—100°	—	245—247° (bei 85 mm)

*) Conrad und Guthzeit, diese Berichte XVII, 1185.

399. Alfred Einhorn und Gotthold Prausnitz: Ueber die Aetherificirung der drei isomeren Nitrophenyl-β-Milchsäuren.

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

(Eingegangen am 16. Juli.)

Vor einiger Zeit theilte Hr. A. Basler[1]) in diesen Berichten mit, dass es ihm gelungen sei die Paranitrophenyl-β-Milchsäure durch Erhitzen mit alkoholischer Chlorzinklösung auf dem Wasserbade und im Rohr auf 120° in das zugehörige β-Lacton überzuführen. Das grosse Interesse, welches eine derartige Reaktion haben würde, ferner die Misserfolge, die der Eine von uns hatte, als er, gelegentlich des Studiums der Orthonitrophenyl-β-Milchsäure, bemüht war, durch Anwendung der verschiedensten Wasser entziehenden Mittel zu dem entsprechenden Lacton zu gelangen und endlich das Unwahrscheinliche, das in den eigenen widersprechenden Angaben Basler's lag, welcher das Lacton aus einer auf 120° erhitzten Lösung isolirt haben wollte, während es sich doch schon beim Erwärmen auf einige Grade über seinen bei 91.9° liegenden Schmelzpunkt glatt in Kohlensäure und Paranitrostyrol spalten soll, veranlasste uns, die diesbezüglichen Versuche des Herrn Basler nachzumachen und auch auf die Ortho- und Metanitrophenyl-β-Milchsäure auszudehnen. Die Basler'schen Angaben können wir keineswegs bestätigen, wir erhielten bei unseren verschiedenen Versuchen stets in ziemlich glatter Weise die Aether der Milchsäuren und zwar je nachdem wir in methyl- oder äthyl-alkoholischer Lösung arbeiteten, die Methyl- resp. Aethyläther; es ist uns trotz eifrigen Suchens danach nicht geglückt, weder eine Spur von Lacton, noch Styrol nachzuweisen.

Es geht mithin aus diesen Versuchen hervor, dass bis jetzt noch keine Methode bekannt ist, welche es erlaubt, durch einfache Wasserabspaltung aus Oxysäuren β-Lactone herzustellen, die relativ beständigen bekannten Verbindungen der Formel $XCHOH.CH_2.COOH$ zerfallen vielmehr ausnahmslos bei der Behandlung mit sehr energisch wirkenden Wasser entziehenden Agenzien, z.B. Schwefelsäure oder unter Umständen auch Essigsäureanhydrid in Wasser und die entsprechende ungesättigte Säure und bei der Einwirkung weniger intensiv wirkender Mittel werden die Oxysäuren entweder überhaupt nicht angegriffen oder aber so verändert, dass die Tendenz zur Bildung von β-Lactonen völlständig ausgeschlossen erscheint.

---

[1]) Diese Berichte XVI, 3007.

Im Nachstehenden geben wir unser thatsächlich erhaltenes Material:

Orthonitrophenyl-β-Milchsäure.

Diese Säure wurde verschiedentlich mit Methylalkohol und Chlorzink am Rückflusskühler 2—3 Sunden lang auf 100° und auch auf 120° erhitzt und die erkaltete Reaktionsmasse in Wasser gegossen. Hierbei schied sich ein Oel ab, welches mit grosser Leichtigkeit von Aether oder Chloroform aufgenommen wurde, und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels erstarrte. Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid färbte sich die Lösung dieses Rohproduktes nicht blau, woraus hervorgeht, dass dasselbe kein β-Lacton enthält. Die erstarrte Verbindung liess sich aus ganz verdünntem Methylalkohol umkrystallisiren und durch Ausbreiten auf einem Thonteller von geringen anhaftenden Verunreinigungen befreien, wir erhielten sie so in schwach gelb gefärbten Krystallen, welche bei 50—51° schmelzen und bei der Elementar-Analyse die für den Orthonitrophenyl-β-Milchsäuremethyläther berechneten Zahlen gaben.

	Gefunden	$C_{10}H_{11}NO_5$ verlangt
C	53.27	53.33 pCt.
H	5.23	4.97 »
N	5.99	6.2 »

Der auf diese Weise hergestellte Aether ist vollkommen identisch mit dem aus der Orthonitrophenyl-β-Milchsäure durch Behandlung mit Holzgeist und Salzsäure erhaltenen Körper.

Die Versuche, welche wir angestellt haben, um durch Erwärmen mit wässeriger Chlorzinklösung auf dem Wasserbade die Milchsäure zu verändern, blieben vollständig resultatlos, wir erhielten jedes Mal die unveränderte Verbindung zurück; dieselbe Erfahrung wurde mit Meta- und Para-nitrophenyl-β-Milchsäure gemacht.

Metanitrophenyl-β-Milchsäure.

Wir haben diese Substanz genau so wie die Orthoverbindung mit alkoholischer Chlorzinklösung behandelt, nur mit dem Unterschied, dass wir statt des Methylalkohols Aethylalkohol verwendeten und den Kolben, in welchem die Reaktion vorgenommen wurde, jedes Mal mit Barytwasser absperrten, um Gelegenheit zu haben, die Kohlensäure, welche sich aus dem Lacton beim Erwärmen auf 120° unter allen Umständen hätte abspalten müssen, nachzuweisen, es ist uns jedoch niemals gelungen.

Beim Eintragen der Reaktionsmasse in Wasser schied sich auch in diesem Falle ein leicht in Aether lösliches Oel ab, welches nach Entfernung des Lösungsmittels ebenfalls erstarrte und zwar zu einer durch Verunreinigung nur wenig gefärbten Krystallmasse, die durch

Aufnehmen in Benzol und Fällen durch Ligroin oder bisher durch Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Weingeist gereinigt werden konnte, in letzterem Falle wurde sie in wohl ausgebildeten Krystallen vom Schmp. 56° erhalten, diese gaben bei der Elementar-Analyse die auf den Aethyläther stimmenden Zahlen:

	Gefunden		$C_{11}H_{13}NO_5$ verlangt
C	55.15	55.2	55.23 pCt.
H	5.69	5.41	5.43 »
N	5.73	—	5.85 »

Zur Identificirung haben wir diesen Aether noch auf andere Weise aus der Metanitrophenyl-β-Milchsäure hergestellt und zwar durch Kochen ihres Silbersalzes mit Jodäthyl auf dem Wasserbade, es schied sich hierbei Jodsilber ab, welches nach beendeter Einwirkung abfiltrirt und mit Aether ausgewaschen wurde, die so erhaltene Lösung hinterliess beim Verdunsten wohl ausgebildete Krystalle, welche sofort den Schmelzpunkt 56° zeigten und in ihrem Verhalten vollständig mit denen des nach der obigen Methode hergestellten Metanitrophenyl-β-Milchsäureäthyläthers übereinstimmten.

Paranitrophenyl-β-Milchsäure.

Sowohl in methyl- als in äthylalkoholischer Lösung wurde diese Säure von uns je zwei Stunden lang auf 100 und 120° erwärmt und das Reaktionsgefäss ebenfalls mit Barytwasser abgesperrt. Während des Verlaufes der Einwirkung konnten wir in keinem Falle eine Trübung des Barytwassers bemerken, aus den alkoholischen Flüssigkeiten schieden sich beim Eintragen in Wasser Oele ab, welche in Aether leicht löslich waren und beim Verdunsten erstarrten.

Der bei der Einwirkung von Methylalkohol und Chlorzink erhaltene Körper wurde aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisirt und zeigte dann den Schmp. 73—74°, ist also der Paranitrophenyl-β-Milchsäure-Methyläther, für den Basler den Schmp. 72—74° angiebt; die in äthylalkoholischer Lösung entstandene Verbindung schmolz nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist bei 45 bis 46°, zeigte also genau den Schmelzpunkt, den Basler für den Aethyläther seiner Milchsäure fand.

Wir haben von unserer zuletzt angeführten Verbindung eine Elementar-Analyse gemacht und dabei Zahlen erhalten, welche, gemäss unserer Vermuthung, für den Nitrophenyl-Milchsäure-Aethyläther passen.

	Gefunden		$C_{11}H_{13}NO_5$ verlangt
C	54.73	54.63	55.2 pCt.
H	5.1	5.74	5.43 »
N	5.84	—	5.85 »

Am Schlusse seiner oben bereits angeführten Arbeit hat Herr Basler für sich die Durchforschung des neuen Gebietes der β-Lactone fast vollständig mit Beschlag belegt. Der Eine von uns (Einhorn) ist selbst mit der systematischen Durcharbeitung dieses von ihm zuerst erschlossenen Capitels beschäftigt und sieht sich daher nicht veranlasst, auf den Basler'schen Vorbehalt Rücksicht zu nehmen und zwar um so weniger, als Hr. Basler seine Untersuchung über das β-Lacton der Paranitrophenyl-Milchsäure mit auf Veranlassung desselben ausgeführt hat.

---

400. Theodor Curtius: Synthese von Hippursäure und Hippursäureäthern.

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

(Eingegangen am 18. Juli.)

Die bekannten Synthesen der Hippursäure aus amidoessigsauren Metallsalzen und Benzoylchlorid [1]) oder aus Chloressigsäure und Benzamid [2]) können nur ein theoretisches Interesse beanspruchen, indem die Ausbeute an Hippursäure in beiden Fällen äusserst gering ist. Es wäre denkbar gewesen, dass benzoësaures Silber und salzsaurer Glycinäther bei höherer Temperatur nach der Gleichung:

$$NH_2CH_2COOH.HCl + C_6H_5COOAg$$
$$= C_6H_5CO.NHCH_2COOH + H_2O + AgCl$$

unter Wasserabspaltung aufeinander einwirkten. Man erhält aber auf diesem Wege keine Spur von Hippursäure. Dagegen gelingt es nach Analogie der Darstellung von Acetursäure mittelst Essigsäureanhydrid und Glycin [3]) leicht Hippursäure und Hippursäureäther durch Einwirkung von Benzoësäureanhydrid auf Glycocoll resp. Glycocolläther nach der allgemeinen Gleichung:

$$2NH_2CH_2COO.X + \begin{matrix} C_6H_5CO \\ C_6H_5CO \end{matrix}\!\!>\!O$$
$$= 2C_6H_5CO.NHCH_2COO.X + H_2O$$

auf sehr einfache Weise in reichlicher Menge zu gewinnen.

---

[1]) Von Dessaignes zuerst beobachtet. Compt. rend. 32, 251. Vgl. ferner: »Ueber die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Glycinsilber«, Journ. pr. Chem. [2] 26, 167.

[2]) Bull. soc. chim. 8, 361.

[3]) Drechsel (Journ. pr. Chem. [2] 27, 418) hat neuerdings durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Glycocoll auch die sogenannte Phtalursäure dargestellt.

1) Um Hippursäure darzustellen wird fein pulverisirtes, trockenes Glycin in überschüssiges erhitztes Benzoësäureanhydrid allmählich eingetragen und so lange im Oelbade erwärmt, bis die Masse sich roth färbt. Die Schmelze wird in Wasser gelöst, mit Alkali neutralisirt, angesäuert und einige Tage stehen gelassen, um eine vollständigere Ausscheidung zu erzielen. Der Niederschlag wird abfiltrirt und in kochendem Wasser durch Thierkohle entfärbt. Man concentrirt die Lösung auf dem Wasserbade, bis sich in der Wärme Krystalle auszuscheiden beginnen, lässt dieselbe hierauf möglichst langsam abkühlen und entfernt die nebenbei gebildete Benzoësäure von den gross ausgebildeten Hippursäurekrystallen durch Waschen mit Ligroïn. Die synthetisch erhaltene Säure zeigte alle Eigenschaften der thierischen Hippursäure (Schmp. 187° C.).

	Gefunden	Ber. für $C_9H_9NO_3$
N	7.90	7.82 pCt.

2) Um Hippursäureäther darzustellen digerirt man eine berechnete Menge von Benzoesäureanhydrid und Glycocoläther einige Zeit bei etwa 100° C. — Benzoësäureanhydrid löst sich in Glycocoläther schon bei gewöhnlicher Temperatur auf. Die Schmelze erstarrt in der Kälte zu einer kaum gefärbten, krystallinischen Masse, welche man aus viel siedendem Wasser umkrystallisirt. Hippursäureäthyläther, welcher auch in kochendem Wasser schwer löslich ist, scheidet sich in schneeweissen Nadeln sofort rein aus (Schmp. 60° C.).

Durch Verseifen mit verdünntem Alkali gewinnt man aus dem Aether leicht die reine Säure (Schmp. 187° C.), welche alle Eigenschaften der Hippursäure besitzt.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_9NO_3$
N	7.99	7.82 pCt.

---

401. Theodor Curtius: Ueber Acetursäure (Acetylglycin).[1])

(Mittheilung aus dem Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.)

[Eingegangen am 18. Juli.]

Gelegentlich meiner Studien über das Glycocoll habe ich die Acetylverbindung dieses Körpers kennen gelernt[2]) und gebe im Folgenden der Gesellschaft eine Charakteristik derselben.

[1]) Einen Theil der zu dieser Arbeit als Ausgangsmaterial benutzten rohen Hippursäure verdanke ich der Güte des Hrn. Geheimrath Prof. Dr. Kolbe in Leipzig.

[2]) Diese Berichte XVI, 757.

Ueber die Acetursäure finden sich bis heute in der Literatur nur wenig Anhaltspunkte. Jazukowitsch[1]) hat die Säure zuerst dargestellt, indem er Chloressigsäure mit überschüssigem Acetamid im Rohr auf 150—155° C. erhitzte. Er schied aus dem anfangs öligen, dann krystallinisch erhaltenen Kalksalz ein bald erstarrendes Oel von der Zusammensetzung des Acetylglycocolls ab. Kraut und Hartmann[2]) haben diesen Versuch von Jazukowitsch bald darauf in der Weise modificirt wiederholt, dass sie Acetamid im Ueberschuss auf Monochloressigäther bei 185° C. einwirken liessen, das Resultat aber nicht bestätigt gefunden. Besser gelang ihnen die Darstellung des Acetylglycins durch Kochen von in Aether suspendirtem Glycinsilber oder Glycinzink mit Chloracetyl. Sie erhielten kleine, weisse, sauer reagirende Krystalle, in Wasser und Weingeist löslich, welche sich bei 130° C. bräunten und durch Kochen mit Wasser nicht zersetzt wurden. Das Kalksalz der Säure schied sich anfangs in Krystallen, dann in Oeltropfen aus; die Blei- und Silberverbindung erwähnen sie als krystallinische Niederschläge.

Methoden zur Darstellung von Acetursäure.

1. Aus Essigsäureanhydrid und Glycocoll.

Man kocht 40 g sehr fein pulverisirtes, trockenes Glycin mit 60 g Essigsäureanhydrid und 250 g Benzol 4 Stunden am Rückflusskühler.

Das Benzol dient dazu, den Beginn der bei 70° C. sehr stürmisch eintretenden Reaktion zu mässigen; zugleich wird dadurch verhindert, dass sich die Masse stark roth färbt. Aber auch so empfiehlt es sich, noch den Kolben unter Umschütteln langsam zu erwärmen und das Wasserbad zu entfernen, sobald die Flüssigkeit Blasen zu werfen beginnt. Ist die Reaktion eingetreten, so erhitzt man weiter zum Kochen, wobei man häufig umschütteln muss, da das Glycocoll sich leicht zu einem festen Kuchen zusammenballt und dadurch der Einwirkung des Essigsäureanhydrids zum Theil entzogen wird. Das Benzol wird auf dem Wasserbade abdestillirt, der Rückstand in heissem Weingeist gelöst und die Flüssigkeit durch Kochen mit Thierkohle entfärbt. Die Säure scheidet sich aus dem Filtrat sofort in reinem Zustande aus.

Dieses Verfahren eignet sich am besten zur Darstellung des Acetylglycocolls. Es bildet sich dabei nur Acetursäure nach der Gleichung:

$$2NH_2CH_2COOH + \begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>\!O = 2CH_3CO.NHCH_2COOH + H_2O$$

und zwar nahezu in berechneter Menge.

---

[1]) Zeitschr. f. Chem. 1868, 79; Bull. soc. chim. [2] 10. 122; Jahrb. 1868, 700.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 133, 105.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_4H_7NO_3$
C	41.26	41.14	41.02 pCt.
H	6.24	6.32	5.98 »
N	12.04	12.09	11.96 »

Weniger gute Ausbeute giebt das von Kraut und Hartmann[1]) angewandte Verfahren zur Darstellung des Acetylglycins.

2. Aus Acetylchlorid und Glycinsilber.

30 g fein gepulvertes, trockenes Glycinsilber[2]) werden mit 16 g Chloracetyl und 200 g Benzol längere Zeit am Rückflusskühler gekocht.

An Stelle des Aethers, welchen Kraut und Hartmann[1]) als indifferentes Medium wählten, empfiehlt es sich hier ebenfalls Benzol zu verwenden, da die Reaktion sich bei niedrigerer Temperatur nur sehr allmählich vollzieht, viel langsamer und weniger energisch, als die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Glycinsilber verläuft.[3]) Nach vierstündigem Kochen fand sich noch ein Theil des Silbersalzes unverändert vor. Dabei färbte sich die Masse stark roth. Benzol und Acetylchlorid werden abdestillirt, der Rückstand mit sehr verdünntem Weingeist ausgezogen, überschüssiges Silber mittelst Schwefelwasserstoff entfernt und die Lösung durch anhaltendes Kochen mit Thierkohle entfärbt. Aus dem Filtrat scheidet sich nach mässigem Eindampfen zunächst ein Gemenge complicirt zusammengesetzter Säuren aus, welche schwer löslich sind und daher gestatten, die viel leichter lösliche Acetursäure ohne besondere Mühe zu isoliren. Das durch weiteres Eindampfen gewonnene Acetylglycin ist nach einmaligem Umkrystallisiren rein. Der Process vollzieht sich nach folgender Gleichung:

$$Ag.NHCH_2COOH + CH_3COCl = CH_3CO.NHCH_2COOH + AgCl.$$

	Gefunden	Ber. für $C_4H_7NO_3$
C	40.98	41.02 pCt.
H	6.27	5.98 »
N	12.62	11.96 »

Wie schon bemerkt, erzielt man auf diesem Wege eine verhältnissmässig schlechte Ausbeute an Acetursäure, da der Process keineswegs allein im Sinne der oben gegebenen Gleichung, sondern complicirt und zum Theil noch unaufgeklärt verläuft.

Wir begegnen hier einer Analogie zwischen den Produkten der Einwirkung von Acetylchlorid und von Chlorbenzoyl auf Glycocoll-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 133, 105.
[2]) Ueber die Darstellung von Glycinsilber vergl. J. pr. Chem. [2] 26, 164.
[3]) J. pr. Chem. [2] 26, 164.

silber. Die letzteren habe ich früher ausführlich untersucht und beschrieben.[1])

Aus Chlorbenzoyl und Glycinsilber sollte nur Hippursäure entstehen; neben derselben bildet sich aber eine Reihe von Säuren, in welcher jedes folgende Glied ein Glycocoll, $-H_2O=NHCH_2CO$, mehr enthält als das vorhergehende.[2]) Gegen das Ende der Reaktion tritt Kohlensäureentwicklung auf, und ein sauer reagirender Körper entsteht von der Zusammensetzung $C_{10}H_{11}N_3O_4$,[3]) welcher dadurch besonders ausgezeichnet ist, dass er mit Kupfersalzen starke Biuretreaktion giebt. Das Analogon zu dieser letzteren Verbindung bildet bei der Darstellung von Acetursäure aus Glycinsilber und Acetylchlorid den Hauptbestandtheil des oben erwähnten, aus der wässerigen Lösung zuerst sich ausscheidenden Produktes. Diese Säure, welche noch nicht näher untersucht werden konnte, ist ihrem äusseren Ansehen und ihren Eigenschaften nach der ihr entsprechenden Benzoylverbindung ausserordentlich ähnlich. Sie scheidet sich beim Umkrystallisiren aus kochendem Wasser als glänzende Haut ab, welche getrocknet ein weisses, mikrokrystallinisches Pulver bildet, schmilzt oberhalb 260° C. nach vorhergehender Schwärzung und giebt die Biuretreaktion sehr intensiv. Beim Kochen mit Mineralsäuren zerfällt sie ganz analog der Benzoylverbindung in Essigsäure, Glycocoll und einen stickstoffhaltigen Körper, welcher beim Erwärmen mit wässerigen Alkalien Ammoniak entwickelt.

Welche und wie viele von den den bekannten Benzoylverbindungen entsprechenden Gliedern zwischen dem Acetylglycocoll und der die Biuretreaktion gebenden Säure in der That sich bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Glycocollsilber bilden, ist noch nicht festgestellt. Durch geeignetes Modificiren der Operation wird man das Acetylamidoacetylglycocoll, welches der gut charakterisirten Hippurylamidoessigsäure[4]), dem Benzoylamidoacetylglycocoll entsprechen würde, jedenfalls gewinnen können. Das Endprodukt der Reaktion spricht indessen zur Genüge für die Analogie bei der Einwirkung von Benzoyl- resp. Acetylchlorid auf Glycocollsilber. Da diese die Biuretreaktion gebenden Säuren in Beziehung zu einer dieselbe Reaktion zeigenden Base zu stehen scheinen, in welche sich die Glycocolläther schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abspaltung von Alkohol umlagern, so habe ich die Untersuchung derselben in der letzten Zeit wieder aufgenommen, um über die noch ganz unbekannte Constitution dieser merkwürdigen Verbindungen Aufschluss zu erhalten.

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 26, 167—208.
[2]) Diese Berichte XVI, 756.
[3]) J. pr. Chem. [2] 26, 197.
[4]) J. pr. Chem. [2] 26, 175 ff.

Die Identität der aus Acetylchlorid und Glycinsilber gewonnenen Acetursäure mit der durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Glycocoll erhaltenen Verbindung wurde ausser durch den krystallographischen Habitus (sehr charakteristische, knieförmige Zwillingsbildungen) und den übereinstimmenden Schmelzpunkt, durch die Löslichkeit der Körper in Wasser von derselben Temperatur und die genau zusammenfallenden Eigenschaften ihrer Ammoniumsalze nachgewiesen.

100 g Wasser von 15° C. lösen 2.713 g Acetylglycocoll (aus Essigsäureanhydrid und Glycin dargestellt).

100 g Wasser von 14.5° C. lösen 2.676 g Acetylglycocoll (aus Chloracetyl und Glycinsilber gewonnen).

Die Ammoniumsalze der nach beiden Methoden dargestellten Säuren besassen die Zusammensetzung $C_4H_{10}N_2O_3 + H_2O$. Beide Salze verloren bis 110° C. vorsichtig erhitzt ihr Molekül Krystallwasser; bei 117° C. zerlegten sie sich vollkommen in Acetursäure und Ammoniak.

Eigenschaften und Verhalten des Acetylglycins.

Acetursäure krystallisirt, wenn man eine heiss gesättigte, wässerige Lösung sehr langsam abkühlt, in speerförmigen, farblosen Krystallen, welche strahlenförmig um einen Punkt gruppirt sind. Dieselben erreichen eine Länge bis zu 6 cm und enthalten kein Krystallwasser. Die einzelnen Individuen haben meist fein sägeförmig gezackte Ränder und sind vorne immer zugeschärft. Senkrecht zu ihrer Längsaxe sind sie vollkommen spaltbar und daher sehr zerbrechlich. Lässt man die Acetursäure sich aus einer verdünnten, wässerigen Lösung durch allmähliches Verdunsten der Flüssigkeit im Vacuum ausscheiden, so bilden sich kleine, glänzende, optisch zweiaxige Krystalle, welche fast ausnahmslos aus sehr zierlich gebauten, knieförmigen Zwillingen mit schief abgeschliffenen Endflächen bestehen. Acetylglycocoll schmilzt ohne vorhergehende Farbenveränderung bei 206° C.[1]) — In einem Liter Wasser von 15° C. sind 27 g Acetursäure löslich. Die Löslichkeit nimmt aber mit der Temperatur beträchtlich zu. In kochendem Wasser ist die Säure sehr leicht löslich und wird dadurch, wie auch Kraut und Hartmann[1]) beobachtet haben, nicht zersetzt. Von kaltem, absolutem Alkohol werden schon ziemlich beträchtliche Mengen aufgenommen; heisser Alkohol, besser noch heisser Weingeist lösen die Säure leicht auf. In siedendem Aether, Benzol und Toluol ist sie

[1]) Nach den Angaben von Kraut und Hartmann (Ann. Chem. Pharm. 133, 105) soll sich Acetylglycin schon bei 130° C. bräunen.

unlöslich. Von Essigäther und Chloroform werden beim Kochen Spuren gelöst. Heisser Eisessig oder heisses Aceton nehmen das Acetylglycocoll ebenfalls nur schwierig auf.

Ihrer Entstehung nach muss man die Acetursäure als Amidoessigsäure betrachten, in welcher ein Wasserstoffatom des Amids durch Acetyl ersetzt ist. Entsprechend dieser Anschauungsweise zerfällt sie beim Kochen mit Mineralsäuren und wässerigen Alkalien wieder in Essigsäure und Glycocoll. Das Acetylglycin besitzt noch den Charakter einer Amidosäure, indem es sich mit Säuren und mit Basen zu Salzen vereinigt. Indessen wird doch die vorwiegend basische Natur des Glycocolls durch den Eintritt des Acetyls derartig abgeschwächt, dass die Verbindungen, welche das Acetylglycin mit Säuren eingeht, sehr unbeständig sind, indem dieselben überaus leicht wieder in ihre Componenten zerfallen. Acetylglycocoll färbt sich mit Eisenchlorid roth, mit Phenol und unterchlorigsauren Salzen tief blau. Wir begegnen also den Reaktionen, welche das Glycocoll selbst zeigt, hier wieder, während das Benzoylglycocoll dieselben nicht mehr giebt.[1]) Ueberhaupt wird der Charakter der Amidoessigsäure durch den Eintritt von Benzoyl in viel hervortretenderer Weise verändert, als durch denjenigen des Essigsäureradikals. Acetursäure zerfällt viel leichter durch Kochen mit Säuren und Alkalien wieder in ihre Componenten als die Hippursäure. Letztere verbindet sich in keiner Weise mehr mit Säuren zu Salzen. Auch in den Aethern der Acetursäure tritt die grössere Annäherung an das Glycocoll zu Tage. Dieselben sieden unzersetzt, während die Aether der Hippursäure bekanntlich beim Destilliren vollständig zerfallen.

Verbindungen von Acetylglycocoll mit Mineralsäuren.

Salzsaures Acetylglycin wird erhalten, wenn man fein pulverisirte Acetursäure mit soviel concentrirter Salzsäure zusammenreibt, als zur Lösung erforderlich ist. Bei weiterem Reiben erstarrt die Flüssigkeit plötzlich zu einem Brei von kleinen Krystallnädelchen, welche eine Verbindung von Salzsäure mit Acetursäure repräsentiren. Die Krystalle verlieren auf einer porösen Platte im Vacuum schon in kurzer Zeit den grössten Theil ihres Gehaltes an Salzsäure. In Berührung mit Wasser zerfallen sie ebenfalls wieder in Salzsäure und Acetylglycin.

Ein Platindoppelsalz der Acetursäure habe ich nicht erhalten können.

Eine Verbindung von Schwefelsäure mit Acetylglycin scheidet sich nach dem Auflösen von Acetursäure in wenig Schwefel-

---

[1]) Journ. pr. Chem. [2] 26, 206.

säure in vereinzelten, langen, durchsichtigen Prismen aus. Beim Eindunsten im Vacuum verschwanden die Krystalle aber nach einigen Tagen wieder in der Lösung, worauf die Masse gallertartig erstarrte und auf Zusatz von Wasser wieder freie Acetursäure auskrystallisiren liess.

Verbindungen von Acetursäure mit Basen.

Andererseits ist das Acetylglycin eine starke Säure. Eine wässrige Lösung zersetzt Baryumcarbonat unter heftigem Aufbrausen. Es verbindet sich mit Leichtigkeit mit allen Basen zu meist beständigen Salzen. Dieselben krystallisiren und zeichnen sich durch ihre grosse Löslichkeit in Wasser aus, so dass man sie oft nur schwierig ganz rein erhalten kann. Von den näher untersuchten Verbindungen erscheinen das Silber- und das Ammoniumsalz als die best charakterisirten. Letzteres gehört merkwürdiger Weise zu den verhältnissmässig schwerer löslichen Salzen der Acetursäure und dient daher zweckmässig zur Darstellung der übrigen.

$CH_3CO.NHCH_2COO.Ag$, acetursaures Silber, entsteht beim Versetzen einer Auflösung des Ammoniumsalzes in wenig Wasser mit salpetersaurem Silber. Nach dem Absaugen der Flüssigkeit bildet es eine glänzende, krystallinische Schuppenhaut, welche sich beim Zusammenpressen fettig anfühlt. Die einzelnen Krystalle bestehen aus nur theilweise ausgebildeten, keilförmigen, klinobasischen Blättchen. Das Salz löst sich ziemlich leicht in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser. In absolutem Alkohol ist es auch in der Wärme unlöslich. Es reagirt völlig neutral und zersetzt sich selbst durch anhaltendes Kochen mit Wasser nur sehr allmählich unter Abscheidung von Silberoxyd. Acetursaures Silber ist das einzige bisher untersuchte Salz der Säure, welches ohne Wassergehalt krystallisirt.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_4H_6NO_3Ag$
Ag	47.45	48.07	48.21 pCt.

$CH_3CO.NHCH_2.COO.NH_4 + H_2O$, acetursaures Ammonium, bildet sich beim Concentriren einer mit Ammoniak neutralisirten, wässrigen Lösung von Acetursäure im Vacuum. Das Salz krystallisirt in blitzenden Nadeln oder grossen, schmalen Tafeln, welche, nach zwei aufeinander senkrechten Richtungen wenig vollkommen spaltbar, zwischen gekreuzten Nicols sehr schöne Zwillingsstreifungen zeigen und klinobasischer Natur sind. Die Krystalle, welche ein Molekül Wasser enthalten, verwittern bei langem Stehen über Schwefelsäure. Sie reagiren neutral und zerfallen beim Kochen mit Wasser oder Alkohol vollständig wieder in Ammoniak und freie Säure. Zwischen 90 und 100° verliert das acetursaure Ammonium

sein Krystallwasser; wenig über dieser Temperatur, zwischen 115 und 117°, zerfällt es schon völlig in Ammoniak und Acetursäure. Bei höherem Erhitzen bis 150° verliert es nicht mehr an Gewicht. Man erkennt die Zersetzung daran, dass der Körper, nachdem er anhaltend auf 117° erwärmt worden ist, lebhaft sauer reagirt und nur mit schmelzendem Alkali Ammoniak resp. Methylamin entwickelt. Unter dem Mikroskop ist dieser Uebergang des Ammoniumsalzes in die freie Säure in krystallographischer Beziehung wenig bemerkbar. Die Krystalle erscheinen nach der Umwandlung nur trüb und rissig. Eine Stickstoffbestimmung des auf 117° erhitzt gewesenen Salzes ergab die Zusammensetzung der reinen Acetursäure.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_7NO_3$
N	12.19	11.96 pCt.

Acetursaures Ammonium löst sich ziemlich leicht in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser, weniger leicht in heissem Weingeist. Absoluter Alkohol nimmt selbst in der Wärme nur wenig auf.

$NH_3 + H_2O$			H_2O	
Gefunden		Berechnet $C_4H_{10}N_2O_3 + H_2O$	Gefunden	Berechnet $C_4H_{10}N_2O_3 + H_2O$
20.86	(verwitt.) Salz	23.02	12.53	11.84
23.21	(lufttrock.) Salz		11.77	

NH_3	
Gefunden	Berechnet $C_4H_{10}N_2O_3 + H_2O$
11.84	11.18

$\left.\begin{matrix} CH_3CO.NHCH_2COO \\ CH_3CO.NHCH_2COO \end{matrix}\right\}Ba + 5H_2O$, acetursaures Baryum erhält man durch Kochen einer wässerigen Lösung von Acetursäure mit überschüssigem Baryumcarbonat. Das Filtrat erstarrt im Vacuum zu einer gallertartigen, amorphen Masse. Schichtet man über diese mässig verdünnten Alkohol, so krystallisirt das Salz nach längerer Zeit in zarten, büschelförmig vereinigten Nadeln. Das krystallisirte Salz zerfliesst rasch beim Stehen an der Luft und geht hierauf wieder in die amorphe Modification über. Acetursaures Baryum reagirt neutral und zersetzt sich nicht durch Kochen mit Wasser. Es verliert nur einen Theil seines Krystallwassers — $1^1/_2$ bis 2 Moleküle — unzersetzt zwischen 90 und 205° C., gegen 200° C. schmilzt es, ohne an Gewicht zu verlieren, zu einer röthlichen Masse; zwischen 250 und 260° C. tritt erst völlige Zersetzung ein. Das in einem Platintiegel längere Zeit auf 90° C. erhitzt gewesene Salz knisterte lebhaft beim Herausnehmen des Tiegels aus dem Exsiccator und leuchtete deutlich im Dunkeln. Mit einer anderen Menge von acetursaurem Baryum

habe ich diese Erscheinung nicht wieder hervorrufen können. Acetursaurer Baryt ist in Wasser und Weingeist schon in der Kälte sehr leicht, dagegen in absolutem Alkohol sogar in der Wärme schwer löslich.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{12}N_2O_6Ba + 5H_2O$
Ba	29.46	29.85 pCt.
Ba	29.61	— »

$\left.\begin{matrix}CH_3CO.NHCH_2COO\\CH_3CO.NHCH_2COO\end{matrix}\right\}Cu + 4^1/_2H_2O$, acetursaures Kupfer, krystallisirt aus einer Lösung von salpetersaurem Kupfer in wässerigem acetursaurem Ammonium in himmelblauen Nadeln. Dieselben bestehen aus regelmässig ausgebildeten, rhombischen Prismen. Nach schnellem Auskrystallisiren erscheint das Salz in zarten, hellblauen Büscheln. Bei 105° C. verliert es $3^1/_2$ Moleküle Krystallwasser; das letzte entweicht unter Zersetzung des Körpers wenig über 120° C. Acetursaures Kupfer reagirt schwach sauer und zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser. In kaltem, absolutem Alkohol ist es ziemlich, in heissem sehr leicht mit grüner Farbe löslich und krystallisirt aus der Lösung blau wieder aus. Von Wasser und von Weingeist wird es schon in der Kälte sehr leicht aufgenommen.

	Gefunden bei 105° C.	Berechnet für $C_8H_{12}N_2O_6Cu + 3^1/_2H_2O$
H_2O	17.76	17.60 pCt.
H_2O	17.25	

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{12}N_2O_6Cu + 4^1/_2H_2O$
Cu	16.66	16.75 pCt.
Cu	16.65	

$CH_3CO.NHCH_2COOTl + 2(?)H_2O$, acetursaures Thallium krystallisirt beim Verdunsten der wässerigen Lösungen von salpetersaurem Thalliumoxydul und acetursaurem Ammonium in kleinen, glänzenden Anatas ähnlichen Krystallen. Das Salz reagirt fast neutral und zersetzt sich durch Kochen mit Wasser unter Bildung von freier Säure. In kaltem Wasser ist es leicht löslich, ziemlich leicht auch schon in kaltem absolutem Alkohol. Es enthält wahrscheinlich 2 Moleküle Krystallwasser, welche bei 112° C. entweichen. Das analysirte Produkt war durch freie Acetursäure verunreinigt.

Acetursaures Nickel, Magnesium, Blei und Quecksilberoxydul lassen sich aus dem Ammoniumsalz ebenfalls als krystallisirende Salze gewinnen. Die Quecksilberverbindung erschien etwas schwerer löslich wie die übrigen Salze.

Aether der Acetursäure.

Die Aether des Acetylglycins sind dadurch ausgezeichnet, dass sie unzersetzt sieden. Sie sind im Allgemeinen sehr leicht löslich, reagiren neutral, zeigen keine basischen Eigenschaften mehr und zerfallen durch Behandeln mit Säuren und Alkalien leicht in Glycocoll, Essigsäure und Alkohol. Durch vorsichtiges Verseifen mittelst verdünnten, wässerigen Alkalis kann man aus ihnen Acetylglycin regeneriren. Sie besitzen ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen und zeigen das Phänomen der Ueberschmelzung sehr schön.

$CH_3CO.NHCH_2COO.CH_3$, Acetursäure-Methyl-Aether wurde durch Kochen von Jodmethyl mit acetursaurem Silber in ätherischer Lösung dargestellt. Nach dem Verdunsten des überschüssigen Jodmethyls wird der Rückstand durch kochenden Aether mehrmals extrahirt. Aus dieser Lösung krystallisirt die Verbindung sofort rein in langen, farblosen, rhomboidischen Tafeln, welche bei 58.5° C. (725 mm) schmelzen und bei 254° C. (712 mm) unzersetzt sieden. Aus dem Schmelzfluss erstarrt der Körper in schmalen Plättchen oder fächerförmig sich ausbreitenden Büscheln. Die Krystalle sind optisch zweiaxig und gehören wahrscheinlich dem monosymmetrischen System an. Acetursäure-Methyl-Aether löst sich ziemlich schwer in kochendem Aether, sehr leicht in Alkohol, Chloroform, Benzol und Wasser schon in der Kälte.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_9NO_3$
C	45.56	45.80 pCt.
H	7.03	6.87 »
N	11.18	10.69 »

$CH_3CO.NHCH_2COO.C_2H_5$, Acetursäureäthyläther wurde durch Einwirkung von Salzsäuregas auf eine Lösung von Acetursäure in Alkohol dargestellt. Die Temperatur darf bei dieser Operation 40° nicht überschreiten. Dampft man nämlich die gesättigte Lösung auf dem Wasserbade ein, so zerfällt der entstandene Aether nach der Gleichung:

$$CH_3CO.NHCH_2COO.C_2H_5 + C_2H_5OH + HCl$$
$$= CH_3COOC_2H_5 + NH_2CH_2COOC_2H_5HCl$$

glatt in Essigäther und salzsauren Glycinäther.[1]) Letzterer krystallisirt nach dem Erkalten in grossen Büscheln aus. Es empfiehlt sich daher die alkoholische Lösung nach dem Sättigen mit Salzsäuregas durch kohlensaures Natron zu neutralisiren und dann erst zur Trockne zu verdampfen, worauf man die gesuchte Verbindung durch Aether mit Leichtigkeit dem Rückstande entziehen kann. Man reinigt das auf

[1]) Diese Berichte XVI, 753.

diesem Wege gewonnene Produkt am besten durch Destilliren. Durch Einwirkung von Jodäthyl auf Acetylglycinsilber gewinnt man auch diesen Aether bequemer und unmittelbar in reinem Zustande.

Acetursäureäthyläther krystallisirt aus trocknem Aether in zollgrossen, rechtwinkeligen, durchsichtigen Platten, welche parallel einer Kante vollkommen spaltbar sind und dem rhombischen System angehören. Auch aus der Schmelze erstarrt der Körper in grossen, glasglänzenden Tafeln. Er ist hygroskopisch und in allen Lösungsmitteln überaus leicht löslich, schmilzt bei 48° C. (725 mm) und siedet bei 260° C. (712 mm) im reinen Zustande unzersetzt. So lange dem Aether noch Verunreinigungen beigemengt sind, wird beim Destilliren partiell Acetamid abgespalten, ein Vorgang, welcher durch den Geruch leicht zu erkennen ist. Dieselbe Zersetzung tritt in reichlicherem Maſse auf, wenn man den Aether längere Zeit im Oelbade auf 240 bis 250° C. erhitzt. Es erscheint daher kaum zweifelhaft, dass man Acetursäureäther auch umgekehrt durch Einwirkung von Acetamid auf einfach halogensubstituirte Essigäther darstellen kann, Versuche, welche Jazukowitsch in der That zur Entdeckung des Acetylglycins führten, welche aber Kraut und Hartmann nicht bestätigt fanden.[1])

	Gefunden	Ber. f. $C_6H_{11}NO_3$
C	49.73	49.65 pCt.
H	7.91	7.58 »
N	9.77	9.65 »

Der Methyläther der Acetursäure unterscheidet sich vom Aethyläther ausser durch den krystallographischen Habitus und den Schmelz- und Siedepunkt also wesentlich dadurch, dass er in Aether schwer löslich ist. Ausserdem gelingt es nicht, aus dem Methyläther durch Erhitzen Acetamid abzuspalten.

Ueberführung von Acetursäureäther in Acetylglycolsäureäther.

Nach dem Verfahren von Gössmann[2]) zur Ueberführung von Hippursäure in Benzoylglycolsäure kann man die Aether des Acetylglycins in alkalischer, wässeriger Lösung durch Chlor nach der Gleichung:

$$2CH_3CO.NHCH_2COO.X + 3Cl_2 + H_2O$$
$$= 2CH_3COO.CH_2COO.X + 6HCl + N_2$$

in Acetylglycolsäureäther überführen. Man erhält indessen, auch wenn man die Lösung sehr sorgfältig abkühlt und unter Ausschluss des Lichtes arbeitet, nur sehr geringe Ausbeute, da einmal das Chlor hauptsächlich die Acetylgruppe anzugreifen scheint, dann aber, weil

[1]) Vergl. die Einleitung zu vorstehender Abhandlung.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 99, 181.

die Acetylglycolsäureäther sich viel leichter wie die entsprechenden Benzoylverbindungen mit wässerigen Alkalien zersetzen.

Acetylglycolsäureäthyläther, $CH_3COO.CH_2COOC_2H_5$, konnte auf diesem Wege dargestellt und durch oftmaliges Ausschütteln mit Aether der genau neutralisirten Flüssigkeit entzogen werden. Die ätherischen Auszüge wurden gewaschen und darauf nach dem Trocknen über Chlorcalcium durch fraktionirte Destillation kleine Mengen eines leicht beweglichen, farblosen Liquidums erhalten, dessen Siedepunkt bei 175—177° lag, also hierin mit dem aus Chloressigäther und Natriumacetat dargestellten Produkte, welches bei 179° siedet, nahe übereinstimmte. Jedenfalls ist diese Methode zur Darstellung der Acetylglycolsäure sehr unvortheilhaft. Man gewinnt ihre Aether am einfachsten durch Kochen von Diazoessigäther mit Eisessig, wobei der Process nach der Gleichung:

$$NN.CHCOO.X + CH_3COOH = CH_3COO.CH_2COO.X + N_2$$

quantitativ verläuft (Sdp. 177°).[1])

Jod wirkt auf Acetursäureäther in wässeriger, alkalischer Lösung unter Bildung von Jodoform nur zersetzend ein.

Amid des Acetylglycocolls.

Aceturamid, $CH_3CO.NHCH_2CO.NH_2$, bildet sich bei gelindem Erwärmen von Acetursäureäther mit wässerigem Ammoniak in nur geringer Menge neben acetursaurem Ammonium. Man verdunstet im Vacuum zur Trockne und entfernt aus dem Rückstande durch Auskochen mit Aether zunächst noch unverändert gebliebenen Acetursäureäther. Durch vorsichtiges Umkrystallisiren aus Wasser erhält man rhomboëdrische Tafeln. Diese wurden von der schlecht krystallisirenden Hauptmenge mechanisch getrennt und aus Wasser, ohne zu erwärmen, nochmals umkrystallisirt, worauf sie die Zusammensetzung des Aceturamids ergaben.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_8N_2O_2$
C	41.11	41.37 pCt.
H	7.11	6.89 »
N [2])	25.07	24.14 »

Aceturamid krystallisirt in centimetergrossen, farblosen, rhomboedrischen Tafeln, welche parallel den Kanten leicht spaltbar sind und bei 137° schmelzen. Es ist in Aether unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und Wasser. Durch Kochen mit diesen beiden Lösungsmitteln wird es unter Ammoniakentwickelung schnell zersetzt.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 955.

[2]) Diese Stickstoffbestimmung musste mit einer sehr geringen Menge Substanz ausgeführt werden.

402. K. E. Schulze: Ueber ein einfaches Verfahren zur Bestimmung der Halogene in den Seitenketten aromatischer Verbindungen.

(Eingegangen am 18. Juli.)

Erhitzt man Benzylchlorid, Benzalchlorid oder Körper von ähnlicher Constitution mit alkoholischer Silbernitratlösung zum Sieden, so beobachtet man sofort eine Abscheidung von Halogensilber. Die Reaktion verläuft in wenigen Minuten durchaus quantitativ, wenigstens bei den von mir geprüften Verbindungen: Benzylchlorid, Benzalchlorid, β-Naphtyl-chlorid und -bromid, bei denen mit den von der Theorie geforderten gut übereinstimmende Zahlen erhalten wurden.

Die Ausführung der Analyse gestaltet sich am einfachsten, wenn man folgendermaassen verfährt: Man wägt in einem Kölbchen eine genügende Menge der zu untersuchenden Substanz ab, fügt einen Ueberschuss von heiss gesättigter alkoholischer Silbernitratlösung hinzu, verbindet das Kölbchen mit einem Rückflusskühler, doch mit der Vorsicht, dass das Rohr tief genug in den Kolbenhals reicht, um die Dämpfe am Erreichen des Stopfens zu hindern, und erhitzt nun während 5 Minuten zum Sieden. Noch zweckmässiger dürfte die Anwendung einer kleinen Druckflasche mit gut eingeschliffenem Stopfen sein. Vorher hat man einen Platintiegel mit feindurchlochtem Boden, über den man nach bekanntem Verfahren eine dünne Asbestschicht ausgebreitet hat, geglüht und gewogen. Man befestigt nun den Tiegel mittelst Gummikappe in einem Trichter, der seinerseits auf einer Saugflasche sitzt. Während man die Pumpe saugen lässt, befeuchtet man den Asbest mit Alkohol und spühlt dann den Kölbcheninhalt in den Tiegel. Das Halogensilber wäscht man mehrfach mit Alkohol aus, um die gebildeten wasserunlöslichen Nebenprodukte zu entfernen, darauf mit heissem, etwas salpetersäurehaltigem Wasser und schliesslich wieder mit Alkohol, wodurch man es so trocken erhält, dass man nach wenig Minuten dauerndem Anwärmen über freier Flamme sofort zum gelinden Glühen erhitzen kann. Die Ausführung der ganzen Analyse nimmt höchstens eine halbe Stunde in Anspruch. Diese Form der Halogenbestimmung hat noch den Vortheil, dass die am aromatischen Kern gebundenen Halogene nicht in Action treten, was bei der Werthbestimmung von Benzyl- und Benzalchlorid von Wichtigkeit ist. Von der Richtigkeit der erwähnten Thatsache habe ich mich dadurch überzeugt, dass ich Brommethylnaphtalin mehrere Stunden mit alkoholischer Silbernitratlösung gekocht habe, ohne einen Niederschlag von Bromsilber zu erhalten.

Ein weiterer Vorzug ist der, dass das erhaltene Halogensilber nicht durch Nitroprodukte verschmiert ist, was bei der Methode Carius

oft so störend empfunden wird, die Anwendung dieser Methode sogar zeitweilig ganz ausschliesst, wie das z. B. bei den Halogenverbindungen des β-Naphtyl-chlorids und -bromids der Fall ist.

Da mir Material wie Zeit zur weiteren Ausarbeitung dieses Verfahrens fehlen, so möchte ich meine verehrten Fachgenossen freundlichst ersuchen, gelegentliche Erfahrungen darüber an dieser Stelle mittheilen zu wollen.

Mannheim, den 16. Juli 1884.

---

403. A. Ladenburg: Ueber das α-Isopropylpiperidin.

(Eingegangen am 18. Juli.)

Vor Kurzem habe ich gemeinschaftlich mit stud. L. Schrader zwei Isopropylpyridine beschrieben, von denen das niedriger siedende, als der γ-Reihe zugehörend erkannt wurde, während die Constitution der höher siedenden Verbindung damals nicht vollständig sicher gestellt werden konnte. Da nun aus dieser höher siedenden Base durch Reduktion ein dem Coniin sehr ähnliches Alkaloïd gewonnen wurde, so habe ich die Untersuchung allein weiter geführt, um diese Basen bestimmter zu charakterisiren und event. die Identität des α-Isopropylpiperidins mit dem Coniin zu erweisen.

Zunächst ist es mir jetzt gelungen, durch Oxydation der höher siedenden Pyridinbase Picolinsäure zu erhalten. Allein es bilden sich keine grossen Mengen derselben, und sie ist immer mit γ-Pyridincarbonsäure verunreinigt, von der sie sich nicht ganz leicht trennen lässt. Immerhin ist es mir gelungen, das picolinsaure Kupfer in reinem Zustande zu erhalten. Dasselbe entsprach in jeder Hinsicht der Beschreibung Weidel's und krystallisirte aus heissem Wasser in schönen, metallglänzenden, violettblauen Blättchen. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	46.58	46.82 pCt.
H	3.11	2.60 »

Daraus geht hervor, dass in dem zwischen 166 und 168° siedenden Antheil α-Isopropylpiridin enthalten ist, aber verunreinigt durch die γ-Verbindung, wie dies nach früheren Erfahrungen auch kaum anders zu erwarten war. Es handelte sich also jetzt um eine schärfere Trennung der beiden Basen, als sie durch fraktionirte Destillation zu erreichen ist.

Zu diesem Zweck habe ich sehr viele fruchtlose Versuche gemacht, auf die ich hier nicht eingehen will. Erwähnt sei nur eine Trennung, die ich auf die verschiedene Löslichkeit der Platindoppelsalze in Wasser und Alkohol zu gründen suchte. Das Salz der α-Base ist nämlich in Wasser und Alkohol schwerer löslich als das der γ-Verbindung.

Die letztere war früher noch nicht beschrieben worden und es sei daher jetzt nachgetragen, dass dieselbe in sehr grossen, selten schönen Prismen erhalten werden kann, die nach Messung des Herrn Prof. Hiortdahl in Christiania, für die ich ihm hier noch besonders danke, dem hexagonal-hemiedrischen System angehören und bei 159 bis 160° schmelzen. Eine vollständige Trennung dieses Salzes von der isomeren α-Verbindung, deren Eigenschaften schon früher angegeben wurden, ist mir übrigens weder durch Umkrystallisiren aus Wasser, noch durch Auskochen mit Alkohol gelungen.

Diese negativen Resultate veranlassten mich, die zugehörigen Piperidinbasen darzustellen, um hier eine Trennung zu versuchen. Dabei hat sich herausgestellt, dass das Platindoppelsalz des α-Isopropylpiperidin in Wasser sehr löslich ist, dass es aber doch gelingt, es daraus krystallisirt zu erhalten. Diese Krystalle sind aber in Aether-Alkohol löslich, eine Eigenschaft, die auch das Coniinplatinchlorid zeigt. Das γ-Isopropylpiperidinplatinchlorid ist vielleicht noch löslicher in Wasser und scheint aus wässeriger Lösung überhaupt nicht krystallinisch erhalten werden zu können, sondern bleibt als Syrup zurück. Setzt man aber dann Aether-Alkohol zu, so wird sofort das Platinsalz krystallinisch abgeschieden.

Dieses verschiedene Verhalten der Platindoppelsalze gegen Aether-Alkohol wurde zur Trennung verwerthet. Das Chlorhydrat (etwa 20 g) der durch Reduktion aus α-Isopropylpyridin gewonnenen Base wurde in concentrirter, wässeriger Lösung mit der berechneten Menge Platinchlorid versetzt, wodurch ein gelber, krystallinischer Niederschlag entstand, der sich aber beim Erwärmen wieder löste. Die Masse wurde bis zur Syrupconsistenz eingedampft und nach dem Erkalten mit einer grossen Menge Aether-Alkohol (aus 2 Th. trockenem Aether und 1 Th. absolutem Alkohol) versetzt. Hierbei entstand ein bräunlich gefärbter Niederschlag, von dem filtrirt wurde.

Im Filtrate wurde der Aether vorsichtig verdunstet, dann Wasser zugesetzt und das Platin durch Schwefelwasserstoff entfernt. Das Chlorhydrat wurde mit Kali zerlegt und die Base über Kali getrocknet.

Das α-Isopropylpiperidin siedet zwischen 162 und 164°. Es ist in Wasser wenig löslich, in der Wärme viel weniger als in der Kälte, so dass sich die wässrigen Lösungen selbst bei geringen Temperaturerhöhungen stark trüben. Das specifische Gewicht beträgt 0.866 bei 0°. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{17}N$
C	75.32	75.59 pCt.
H	13.60	13.38 »

Der Geruch der Base ist dem des Coniins frappant ähnlich, auch ihre physiologischen Wirkungen entsprechen denen des Coniins, wie aus folgenden sehr dankenswerthen Beobachtungen des Hrn. Prof. Falck hervorgeht:

»Ein 8.3 g schwerer Sommerfrosch erhält 0.023 g salzsaures α-Isopropylpiperidin, in 0.1 ccm Wasser gelöst, subcutan injicirt. Das Thier kann 3 Minuten später nicht mehr springen, lässt nach 5 Minuten die Hinterbeine lang gestreckt liegen, zeigt nach 16 Minuten nur noch schwache spontane Bewegungen der Zehen und ist nach 20 Minuten völlig gelähmt. Von den jetzt frei gelegten Hüftnerven aus kann mit 0 cm RA keine Zuckung ausgelöst werden, während die Muskeln, direkt gereizt, bei 14.5 RA zucken. Das Herz schlägt noch mehrere Stunden lang fort.«

»Jetzt wird einem frisch gefangenen männlichen, 19.2 g schweren Frosch, nachdem das linke Hinterbein desselben durch Unterbindung kurz zuvor von der Blutzufuhr ausgeschlossen, 0.05 g desselben Salzes in 0.3 ccm Wasser gelöst, unter die Haut des Rückens injicirt. Nach 6 Minuten liegt das Thier langgestreckt da, in Folge stärkerer Hautreize die Hinterbeine nur träge anziehend; nach 10 Minuten fast vollkommene Lähmung. Der linke Ischiadicus wird freigelegt und gereizt: Zuckungen bei 21 RA. Nach 16 Minuten rechter Ischiadicus freigelegt, in Folge des Hautschnittes rechts: starke Bewegungen des linken Hinterbeines. Nach 20 Minuten Reizung: links Zuckung bei 21 RA, rechts erst bei 16 RA. Nach 30 Minuten Reizung: links Zuckung bei 21 RA, rechts erst bei 10 RA, dagegen erfolgen sehr starke Bewegungen des linken Hinterbeines bei Reizung des rechten Ischiadicus mit 16 RA. Nach 40 Minuten Reizung: links Zuckung bei 21 RA, rechts keine Zuckung mehr mit 0 RA, dagegen wie vorher sehr starke Bewegungen des linken Hinterbeines bei Reizung des rechten Ischiadicus mit 16 RA.«

»Aus diesen Versuchen geht hervor, dass das α-Isopropylpiperidin in der benutzten Dosis nur die intramuskulären Endigungen der motorischen Nerven lähmt, während Sensibilität und Muskelerregbarkeit intakt bleiben. Somit stimmt die Wirkung des untersuchten Salzes mit der des Coniinsalzes qualitativ überein.«

Um auch andere Eigenschaften des α-Isopropylpiperidin mit denen des Coniins vergleichen zu können, erschien es vor Allem wichtig, die letztere Base ganz rein darzustellen. Das von Merck bezogene Coniin wurde zu diesem Zweck nach dem Trocknen mehrfach fraktionirt, um es von höher siedenden Basen (Conhydrin) zu trennen, und so wurde eine zwischen 167 und 168° siedende Base erhalten. Diese stellt aber noch

kein reines Coniin dar, denn sie enthält noch kleine Mengen eines in Salzsäure nicht löslichen Körpers (Kohlenwasserstoffs) von sehr penetrantem Geruch. Man trennt diesen sehr leicht, wenn man die salzsaure Lösung mit Wasserdämpfen destillirt, wo er mit diesen übergeht. Die dann wieder in üblicher Weise abgeschiedene Base siedet zwischen 166 und 166.5°, also etwa 4° höher als das α-Isopropylpiperidin. *Auch einige andere Eigenschaften beider Verbindungen* habe ich verglichen und diese entweder identisch oder nahe gleich gefunden, wie folgende kleine Tabelle zeigt:

	Coniin	α-Isopropyl-piperidin
Spec. Gewicht bei 0°	0.8625	0.8660
Chlorhydrat	Krystallisirt in Nadeln, luftbeständig, leicht löslich in Wasser und Alkohol, Schmp. 218	Ebenso, Schmp. 206°
Bromhydrat	Krystallisirt in Prismen, luftbeständig, leicht löslich, Schmp. 207°	Ebenso, Schmp. 216°
Platindoppelsalz	In Wasser sehr löslich, schwer krystallisirbar, in Aether-Alkohol löslich	Ebenso
In der neutralen salzsauren Lösung entsteht durch Quecksilberchlorid	Nichts	Ebenso
In der neutralen salzsauren Lösung entsteht durch Goldchlorid	Ein öliger Niederschlag	Ebenso
In der neutralen salzsauren Lösung entsteht durch Pikrinsäure	In concentrirter Lösung ein öliger Niederschlag, in verdünnter Lösung nichts	Ebenso

Die bisher beobachteten kleinen Differenzen lassen sich wohl mit der optischen Inactivität der künstlichen Base in Zusammenhang bringen, und es ist möglich, dass, wenn es gelingt, die Base in ihre beiden activen Componenten zu spalten, der rechtsdrehende Theil sich mit dem Coniin als vollständig identisch erweist.

Ich behalte mir diese Untersuchung vor und sage schliesslich Hrn. Stöhr, der mich bei diesen Versuchen unterstützte, verbindlichen Dank.

404. C. Liebermann: Ueber einige früher beschriebene Derivate des Quercetins.

(Eingegangen am 18. Juli.)

Vor Kurzem hat Hr. Herzig[1]) in einer interessanten Abhandlung gezeigt, dass es gelingt, das Quercetin zu alkyliren, und dass man dabei zum Hexamethyl-, resp. Hexaäthylquercetin gelangt, welche weiterhin beim Acetyliren in Diacetylderivate (z. B. Hexamethyldiacetylquercetin) übergehen. Hr. Herzig zieht hieraus den berechtigten Schluss, dass demnach im Quercetin 8 Hydroxylwasserstoffe vorhanden seien, während nach einer früheren Untersuchung von Hamburger und mir[2]), bei der Diacetylquercetin und Dibromdiacetylquercetin erhalten wurden, nur zwei derartige Wasserstoffatome im Quercetin angenommen werden sollten. Herzig vermuthet daher, dass unser Diacetylquercetin Oktacetylquercetin sei.

Die Zahl der Acetyle hatten Hamburger und ich seinerzeit weniger aus den Elementaranalysen des Acetylquercetins, bei denen die procentischen Werthe für verschiedene Acetylzahlen nahe bei einander liegen, als aus den Analysen des Bibromquercetins und seines Acetylproducts abgeleitet. Die abweichenden Befunde des Hrn. Herzig mussten mich daher bestimmen, eine Revision der früheren Arbeit vorzunehmen, von der ich eine Bestätigung der früheren Resultate um so mehr erwartete, als wir seiner Zeit von sehr sorgfältig gereinigtem Quercitrin ausgegangen waren und das damals von uns aufgefundene Acetylquercetin und Bromquercetin schön krystallisirende Substanzen sind. Vermuthlich ist es indessen gerade dieser Umstand gewesen, welcher mich seinerzeit in der Controlle der Reinheit der von Hrn. Hamburger analysirten und auch zur Analyse präparirten Substanzen sorgloser machte. In der That hat nämlich meine jetzige Controlluntersuchung die volle Richtigkeit der Annahme des Hrn. Herzig ergeben, sowie einige Fehler aufgedeckt, welche sich bedauerlicherweise in die frühere Arbeit eingeschlichen haben, und die ich mich nachstehend zu verbessern beeile.

Da ich zunächst vermuthete, dass die abweichenden Resultate des Hrn. Herzig, der den Ursprung seines Quercetins nicht angegeben hatte, davon herrühren könnten, dass Letzterer ein anderes Quercetin, als wir, in Händen gehabt hätte, ging ich zur Darstellung des Quercetins wieder von ganz reinem Quercitrin aus Quercitronrinde aus. Man stellt dasselbe am besten nach unserer früheren Vorschrift dar, indem man sich möglichst frischer Rinde bedient, da in der gealterten

[1]) Sitzungsber. d. Wiener Akad. d. Wissensch. März 1884.
[2]) Diese Berichte XII, 1178.

das Glykosid bereits theilweise zersetzt ist. Die Darstellung grösserer Mengen Quercitrins ist indessen wegen der zu handhabenden grossen Volumina im Laboratorium misslich. Ich habe daher noch Quercitrin von Trommsdorff, Merck, Schuchardt und Kahlbaum bezogen, welches sich aber, bis auf das recht reine Kahlbaum'sche, durchgehends als sehr unrein erwies. Namentlich enthält es auch Quercetin, das durch Selbstzersetzung des Quercitrins entsteht, wenn letzteres vor dem Aufbewahren nicht ganz sorgfältig auf Porzellan und in mässiger Wärme ausgetrocknet worden war; aber selbst ganz trockenes Quercitrin scheint sich mit der Zeit zu zersetzen. Derartige Quercitrine sind meist sehr schwer zu reinigen, weil das Quercitrin sich dann nur noch schwer in siedendem Wasser, woraus es zur Reinigung umkrystallisirt werden muss, löst. Die Lösung ist trübe, kaum filtrirbar und setzt nur wenig Quercitrin ab; wogegen reines Quercitrin sich in genügenden Mengen siedenden Wassers schnell und klar löst, leicht und klar filtrirt und ein Filtrat giebt, das beim Erkalten durch massenhafte Ausscheidung hübscher, glitzernder, hellgelblich gefärbter Blättchen fast erstarrt.

Alles für die nachfolgende Untersuchung benutzte Quercetin wurde zu verschiedenen Zeiten aus reinem Quercitrin [1]) entsprechend den früheren Angaben von Hamburger und mir dargestellt. Ebenso wurden auch bezüglich der Darstellung und Eigenschaften der übrigen Derivate die früheren Angaben von Hamburger und mir fast durchgehends bestätigt gefunden. Im Acetylquercetin, welches in Folge seiner Krystallisationsfähigkeit und Schwerlöslichkeit in Alkohol nach viermaligem Umkrystallisiren aus diesem Mittel die vollste Garantie der Reinheit bot, bemühte ich mich, die Zahl der Acetyle direct zu bestimmen. Früher war allerdings auch schon eine derartige Bestimmung, nach Schiff's Methode, von Hamburger ausgeführt worden, der ich aber schon damals keinen sehr grossen Werth beilegte, und die zur Zeit nur aufgenommen wurde, weil die übrigen Resultate ihr eine sichere Stütze zu leihen schienen. Bei der Wiederholung der Versuche ergab sich die Unanwendbarkeit des Schiff'schen Verfahrens in diesem Fall, da die Magnesia bei genügendem Kochen beträchtliche Mengen Quercetin oder dessen Spaltungsproducte mit gelber Farbe in Lösung bringt. Offenbar war bei dem früheren Versuch, um den Eintritt dieser Zersetzung zu vermeiden, die Erwärmung des Acetylquercetins mit der Magnesia nicht lange oder stark genug ausgeführt, und dadurch eine zu niedrige Acetylzahl gefunden worden.

Nach einigen Vorversuchen gelang es mir, das Acetylquercetin in anderer Weise quantitativ zu spalten und die Acetylzahl durch genaue

[1]) Nebenbei habe ich mich überzeugt, dass man auch aus nicht ganz reinem Quercitrin noch reines Quercetin erhalten kann.

Wägung der im Acetylquercetin enthaltenen Quercetinmenge festzustellen. Man benutzt dazu nitrosefreie, verdünnte Schwefelsäure, am besten aus 75 Theilen concentrirter Schwefelsäure mit 32 Theilen Wasser gemischt, mit der man die in einem Kölbchen genau abgewogene, trockene Substanz — etwa 1 g und 10 ccm der Säuremischung — übergiesst. Um die Substanz leichter benetzbar zu machen, kann man dieselbe vor dem Zusatz der Schwefelsäure auch mit wenigen, 3—4, Tropfen Alkohol befeuchten. Mit dieser Schwefelsäure, bei deren Zusatz die Substanz orangefarben wird, erwärmt man eine halbe Stunde im nicht ganz siedenden Wasserbade, verdünnt alsdann mit dem 8fachen Volumen Wasser, kocht 2—3 Stunden im Wasserbade, und lässt dann zur Abscheidung alles Quercetins bis zum nächsten Tage stehen. Das Quercetin wird auf einem bei 110° getrockneten Filter gesammelt und nach bei 110° erfolgter Gewichtsconstanz gewogen. Das Filtrat ist vollkommen farblos und enthält kaum eine Spur Quercetin.

Dass das Quercetin selbst bei dem zur Spaltung des Acetylquercetins angewandten Verfahren nicht verändert wird, habe ich durch einen Gegenversuch mit reinem Quercetin festgestellt, welche nach der Behandlung 99.56 pCt. des angewandten Quercetin zurück ergab.

Diese Spaltungsmethode des Acetylquercetins liefert überraschend übereinstimmende Resultate, wie folgende Zusammenstellung zeigt, in der sämmtliche ausgeführten Analysen aufgenommen sind[1]):

	Gefunden					
Quercetin	58.82	58.67	58.74	58.62	58.67	58.87 pCt.

Die Zahlen schwanken nur zwischen 58.62 und 58.87 pCt., während sich für Oktacetylquercetin 58.82 pCt. Quercetin berechnen.

Das erhaltene Quercetin ist vollkommen rein, wie sich aus den Analysen des von verschiedenen Zersetzungsproben erhaltenen Produkts ohne (I) und nach dem Umkrystalliren (II und III) ergiebt.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
C	59.65	59.44	60.10	60.00 pCt.
H	3.65	3.52	3.52	3.33 »

Im Filtrat vom Quercetin versuchte ich noch durch Fällen der Schwefelsäure mit reinem Baryumcarbonat und Bestimmung des in Lösung gegangenen Baryts die Essigsäuremenge direkt zu analysiren, doch fielen diese Bestimmungen wegen der bekannten schlechten Auswaschbarkeit grösserer Mengen Baryumcarbonats und Sulfats zu ungenau aus.

Da das Oktacetylquercetin doch auch in der procentischen Zusammensetzung schon etwas vom Biacetylquercetin abweicht, so wurde

---

[1]) Bei der Ausführung dieser und der folgenden Analysen bin ich von den HHrn. Tessmer, v. Kostanecki und Oldach unterstützt worden.

die sorgfältigst gereinigte Verbindung von Neuem der Analyse unterworfen, die erhaltenen Zahlen stimmen besser auf Okto- als Diacetylquercetin.

	Gefunden				Berechnet		
	Liebermann		L. und H.		f. $C_{24}H_8O_{11}(C_2H_3O)_8$	$C_{24}H_{14}O_{11}(C_2H_3O)_2$	
C	58.45	58.86	59.31	59.41	58.82	59.57	pCt.
H	4.02	3.91	3.80	3.88	3.91	3.55	»

Bromquercetin und Bromacetylquercetin. Bei der Behandlung des Quercetins mit Brom wurden unseren früheren Angaben gemäss 2 Moleküle Brom auf 1 Molekül Quercetin angewendet. Diese Verhältnisse erwiesen sich als die besten, da bei Anwendung einer grösseren Brommenge ein Theil des Quercetins in ein mit unbeständiger rother Farbe in die wässerige Auswaschflüssigkeit übergehende schwer fassbare Substanz verwandelt wird.

Das gebromte Quercetin krystallisirte, wie früher angegeben, in schönen, schwer löslichen, citronengelben Nadeln vom Schmelzpunkt 236—237°.

Die daraus wie früher dargestellte Acetylverbindung ergab bei der Analyse:

	Gefunden Liebermann		L. und H. (früher)		
C	44.94	44.76	46.34	—	pCt.
H	2.85	2.87	2.87	—	»
Br	23.22	24.09	21.69	21.98	»

und zeigte also einen etwas höheren Brom- und etwas niederen Kohlenstoffgehalt als früher. Indess ist diese Verbindung nur schwer krystallisirt zu erhalten und verliert beim Trocknen leicht etwas Essigsäure, so dass die Unterschiede nicht gerade sehr auffällig sind.

Für die obigen Zahlen lässt sich aber noch eine andere Formel als die des Bibromdiacetylquercetins, nämlich die eines Tribromoktacetylquercetins berechnen. Die berechneten Zahlen für die letztere Verbindung liegen gerade in der Mitte zwischen den früher und jetzt gefundenen

	Ber. f. $C_{24}H_5Br_3O_{11}(C_2H_3O)_8$	
C	45.58	pCt.
H	2.65	»
Br	22.79	»

so dass die Abweichungen beider Analysenreihen von der geforderten Zusammensetzung noch geringer werden.

Es war daher nöthig, das der Acetylverbindung zu Grunde liegende Bromquercetin von Neuem zu untersuchen.

Letzteres wurde, mehrmals aus absolutem Alkohol, worin es schwer löslich ist, umkrystallisirt, in prachtvollen Nadeln erhalten, welche die Zahlen für Tribromquercetin gaben.

	Gefunden I.	II.	III.	IV.	Berechnet für $C_{24}H_{13}Br_3O_{11}$
C	39.02	39.78	39.08	39,94	40.16 pCt.
H	1.83	2.13	1.92	1.96	1.82 »
Br	33.52	33.98	33.60		33.47 »

Dieselbe Verbindung entsteht auch bei Anwendung von weniger als 2 Mol. Brom auf 1 Mol. Quercetin[1]). Ein Theil des Quercetins bleibt daher unter den benutzten Verhältnissen unangegriffen, und es entstehen Gemenge von Quercetin mit Tribromquercetin.

Durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol lässt sich das Tribromquercetin leicht vom Quercetin, welches in Lösung bleibt, trennen.

Da aber das Tribromquercetin oft nur sehr langsam auskrystallisirt, so hat Hamburger höchst wahrscheinlich zur Beförderung der Abscheidung der heissen alkoholischen Lösung der Bromverbindung etwas Wasser zugesetzt. Unter diesen Umständen krystallisiren, wie ich mich durch einen Controllversuch überzeugt habe, Tribromquercetin und Quercetin gleichzeitig in völlig einheitlich erscheinenden gelben Nadeln aus. Dieses Gemisch, welches entsprechend den angewendeten Mengenverhältnissen von Brom und Quercetin die Zahlen des Bibromquercetins ergeben musste, ist dann analysirt und so für letzteres gehalten worden, und dadurch bedauerliche Fehler entstanden.

Endlich habe ich noch die Zahl der Acetylgruppen im Tribromoktacetylquercetin mittelst der oben angegebenen Methode direkter zu bestimmen versucht. Obwohl die Resultate weniger scharf als beim Acetylquercetin ausfielen,

	Gefunden I.	II.	Berechnet für $C_{24}H_5Br_3O_4(C_2H_3O)_8$.
Tribromquercetin	69.88	69.26	68.09 pCt.

so genügen sie doch zur Bestätigung der 8 Acetylgruppen.

---

[1]) Bei Anwendung von mehr Brom oder wenn das Brom in dem dicken Brei von Eisessig und Quercetin nicht gleichmässig vertheilt wird und daher auf einen Theil des Quercetins überschüssig einwirkt, bilden sich höhere Bromirungsstufen als das Tribromquercetin, die sich schwer von einander trennen lassen. Unter solchen z. Th. absichtlich gewählten Verhältnissen wurden Produkte mit 35—37 pCt. Brom erhalten.

405. Ferd. Tiemann und Paul Krüger: Ueber Amidoxime und Azoxime.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLVII; vorgetragen in der Sitzung vom 14. Juli von Hrn. Tiemann.]

Mandelsäurenitril vereinigt sich, ebenso wie Benzonitril, mit Hydroxylamin. Die dabei sich bildenden Körper zeigen, wie der eine von uns mitgetheilt hat[1]), die Eigenschaften von Amidosäuren, d. h. sie gehen sowohl mit Säuren als auch Basen Verbindungen ein.

Inzwischen angestellte Versuche haben ergeben, dass die Säurenitrile sich allgemein gegen Hydroxylamin genau ebenso wie Bittermandelsäure- und Benzoësäurenitril verhalten.

Der eine von uns[2]) hat bereits darauf aufmerksam gemacht, dass bei dieser Reaction nur Oxamidine oder Amidoxime entstehen können.

Die Zusammensetzung der Oxamidine wird durch die Formel: $R\cdots C\begin{cases} NH(OH) \\ NH \end{cases}$, die der Amidoxime durch die Formel $R\cdots C\begin{cases} N(OH) \\ NH_2 \end{cases}$ veranschaulicht.

Die im Nachstehenden beschriebenenen Versuche zielen zumal darauf ab, zu entscheiden, ob die bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Säurenitrile entstehenden Verbindungen der einen oder anderen Körperklasse zuzuzählen sind. Die Eigenschaften der bei dieser Gelegenheit dargestellten Verbindungen, ihre Abkömmlinge u. s. f. sollen später ausführlicher in einer besonderen Abhandlung beschrieben werden.

Additionsproduct von Hydroxylamin an Benzonitril, $C_7H_8N_2O$.

Das Verfahren zur Darstellung dieser Verbindung, sowie ihre hauptsächlichen Eigenschaften sind bereits beschrieben worden. Bei der Wechselwirkung von Benzonitril mit Hydroxylamin erhält man fast genau die durch die Theorie angezeigten Ausbeuten. Die gebildete Substanz krystallisirt beim Erkalten aus heisser wässeriger Lösung in decimeterlangen, flachen, abgeschrägten Prismen, welche im chemisch reinen Zustande bei 79—80° und nicht, wie früher angegeben, schon bei 70° schmelzen. Kleine Mengen von Benzonitril haften dem Körper hartnäckig an und veranlassen ein scheinbar constantes Schmelzen desselben

[1]) Diese Berichte XVII, 126.
[2]) Ibid.

bei niederer Temperatur. Diese Beimengung ist durch wiederholtes Auflösen der Substanz in Benzol und Ausfällen der Benzollösung mit Ligroïn zu entfernen. Die Verbindung giebt sowohl mit Säuren als auch mit Basen und besonders mit Alkalihydraten gut krystallisirte Salze, zeigt aber, ebenso wie die Hydroxamsäuren, eine bemerkenswerthe Neigung, saure Alkalimetallsalze zu bilden. Sie ist unzersetzt destillirbar und durch eine ausserordentliche Beständigkeit bei der Einwirkung von starken Mineralsäuren und Basen ausgezeichnet. Man kann Lösungen derselben in concentrirten Säuren und Alkalilaugen eindampfen, ohne dass Zersetzung eintritt.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_7	84	61.76	61.67	–
H_8	8	5.88	5.86	—
N_2	28	20.59	—	20.38
O	16	11.77	—	—
	136	100.00		

Analyse des in grossen, concentrisch gruppirten Nadeln krystallisirenden, salzsauren Salzes:

Ber. für $C_7H_8N_2O$, HCl		Gefunden
HCl	21.16	21.12 pCt.

Eine nach der Formel $C_6H_5C[N(OH)]NH_2$ zusammengesetzte Verbindung kann auch als Isonitrosobenzylamin aufgefasst werden und muss demnach noch gewisse Reactionen des Benzylamins, d. h. eines primären Amins geben.

Wenn man die aus Benzonitril und Hydroxylamin dargestellte Verbindung in alkoholischer Kalilauge auflöst, einige Tropfen Chloroform hinzufügt und kurze Zeit erwärmt, so tritt in der That, allerdings nur sehr vorübergehend, der für die primären Amine charakteristische Isonitril-Geruch auf. Derselbe macht alsbald dem Geruch nach Benzonitril Platz, und es werden schliesslich Producte einer weiter fortgeschrittenen Zersetzung erhalten, welche in einer späteren Publication näher beleuchtet werden sollen.

Das Additionsproduct von Benzonitril an Hydroxylamin vereinigt sich, ebenso wie Benzylamin, mit Carbanil zu einem Harnstoff; bei der Einwirkung von Phenylsenföl entsteht aus Benzylamin und dem fraglichen Additionsproduct in gleicher Weise ein Sulfoharnstoff.

Die erwähnten Reactionen deuten darauf hin, dass die aus Benzonitril und Hydroxylamin bereitete Substanz den Ammoniakrest: NH_2 enthält.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf eine nach der Formel $C_6H_5 \cdots C\begin{cases} N(OH) \\ NH_2 \end{cases}$ zusammengesetzte Substanz kann sowohl der Ammoniak- wie auch der Hydroxylaminrest angegriffen werden.

Es ist bekannt [1]), dass Hydroxylamin durch salpetrige Säure nach der Gleichung:

$$H_3NO + HNO_2 = 2H_2O + N_2O$$

zu Wasser und Stickoxydul zersetzt wird.

Es ist mithin vorauszusehen, dass bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die wässerige Lösung einer nach der Formel $C_6H_5 \cdots C\begin{cases} N(OH) \\ NH_2 \end{cases}$ zusammengesetzten Verbindung das Angegriffenwerden des Hydroxylaminrestes sich durch die Entwickelung von Stickoxydul zu erkennen geben wird. Eine unter diesen Bedingungen erfolgende Entwicklung von Stickstoff zeigt dagegen an, dass der Ammoniakrest: NH_2 in Reaction getreten ist.

Wenn man die wässerige Auflösung von 1 Mol. Natriumnitrit langsam zu der wässerigen Auflösung des salzsauren Salzes der aus Benzonitril bereiteten, nach der Formel $C_7H_8N_2O$ zusammengesetzten Verbindung tropfen lässt, so tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur eine lebhafte Gasentwickelung und gleichzeitig eine Abscheidung von Krystallen ein. Das entwickelte Gas, in welchem ein glimmender Span wie im Sauerstoff entflammt, hat sich als nahezu reines Stickoxydul erwiesen. Die aus der Flüssigkeit zum Theil abgeschiedene, zum Theil darin noch gelöste krystallisirbare Materie besteht in weit überwiegender Menge aus Benzamid.

Die Bildung von Stickoxydul und Benzamid lässt sich durch die folgende Gleichung veranschaulichen:

$$C_6H_5 \cdots C\begin{cases} N(OH) \\ NH_2 \end{cases}, HCl + NaNO_2 = C_6H_5CONH_2 + N_2O + NaCl + H_2O.$$

Auch diese Zersetzung zeigt an, dass das Additionsproduct von Hydroxylamin an Benzonitril den Ammoniakrest: NH_2 enthält und mithin als Isonitrosobenzylamin oder als Benzenylamidoxim zu bezeichnen ist. Da alle übrigen von uns angestellten Versuche diese Auffassung bestätigen, so soll im Folgenden der letztere Name an Stelle der unbequemen Umschreibung für das Additionsproduct von Hydroxylamin an Benzonitril gebraucht werden.

---

[1]) Siehe V. Meyer, Liebig's Annalen CLXXV, 141.

Wäre das obige Benzenylamidoxim nicht ein Amidoxim, sondern ein Oxamidin, so sollte daraus bei der Einwirkung von salpetriger Säure nach der Gleichung:

$$C_6H_5 - C\begin{cases} NH(OH) \\ NH \end{cases}, HCl + NaNO_2$$

$$= C_6H_5 - C\begin{cases} OH \\ NH \end{cases} + NaCl + N_2O + H_2O$$

neben Stickoxydul Benzoximid, d. h. die zur Zeit noch unbekannte Muttersubstanz der von A. Pinner[1]) eingehend untersuchten Benzimidoäther entstehen. Da es nicht unwahrscheinlich ist, dass bei Anwesenheit von Wasser die Muttersubstanz der Benzimidoäther den Imidrest ähnlich leicht wie die Benzimidoäther gegen Sauerstoff austauscht, haben wir auch nach den Körpern, welche sich bei dieser Umsetzung bilden sollten, d. h. Benzoësäure und Ammoniak, gesucht.

Wir haben unter den Producten der Reaction das hypothetische Benzoximid: $C_6H_5 - C\begin{cases} (OH) \\ NH \end{cases}$ nicht aufzufinden vermocht und unter den beschriebenen Bedingungen auch niemals die Bildung irgendwie wesentlicher Mengen von Ammoniak oder Benzoësäure beobachtet.

Etwas anders, als oben angegeben, gestalten sich jedoch die Verhältnisse, wenn man salzsaures Benzenylamidoxim und salpetrigsaures Natrium nicht bei gewöhnlicher Temperatur, in neutraler Lösung und zu gleichen Molekülen aufeinander einwirken lässt, sondern einen Ueberschuss von Natriumnitrit anwendet und bei etwas höherer Temperatur mit schwach angesäuerten Lösungen arbeitet. Die Reaction geht dann weiter, die salpetrige Säure greift sowohl den Ammoniak- als auch den Hydroxylaminrest des Benzenylamidoxims an, dem entwickelten Stickoxydul mischen sich daher erhebliche Mengen von Stickstoff bei, und in der ersten Phase des Processes wird unzweifelhaft Benzoësäure gebildet. Aber auch in diesem Falle treten nur geringe Mengen von Benzoësäure im freien Zustande auf. An Stelle derselben wird eine Verbindung erhalten, welche, wie wir weiter unten zeigen werden, durch Wechselwirkung von Benzoësäure mit Benzenylamidoxim entsteht. Kleine Mengen der zuletzt erwähnten Substanz sind dem Hauptproduct der beschriebenen Reaction, dem Benzamid, stets beigemengt und können davon durch Destillation im Dampfstrom, wobei sie in das Destillat übergehen, leicht getrennt werden.

Um die chemische Constitution des Benzenylamidoxims weiter zu prüfen, haben wir versucht, Bedingungen aufzufinden, unter denen

---

[1]) Siehe die bezüglichen Veröffentlichungen von A. Pinner in diesen Berichten.

nicht der Hydroxylamin-, sondern der Ammoniakrest dieser Substanz mit salpetriger Säure reagirt, und zu dem Ende den Methyläther des Benzenylamidoxims dargestellt.

Benzenylamidoximmethyläther, $C_6H_5 \cdots C \begin{cases} NOCH_3 \\ NH_2 \end{cases}$,

wird leicht erhalten, wenn man gleiche Moleküle von Benzenylamidoxim, Natriummethylat und Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung zusammen einige Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler digerirt. Man verjagt danach den grössten Theil des Methylalkohols durch Verdampfen und fällt aus der concentrirten, methylalkoholischen Lösung den Methyläther des Benzenylamidoxims durch Wasser. Derselbe scheidet sich dabei in pallisadenartig abgeschnittenen, flachen Prismen ab. Die Verbindung löst sich schwer in kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser und leicht in Alkohol und Aether. Sie schmilzt bei 57° und siedet unzersetzt über 230°. Sie hat nicht mehr saure, sondern nur basische Eigenschaften und wird aus der wässerigen Auflösung ihres salzsauren Salzes durch Alkalilauge gefällt, ohne von einem Ueberschuss des Fällungsmittels gelöst zu werden. Dieses Verhalten gestattet die Abtrennung von unzersetztem Benzenylamidoxim, welches von überschüssiger Alkalilauge unschwer aufgenommen wird. — Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_8	96	64.00	63.80	—
H_{10}	10	6.67	6.84	—
N_2	28	18.67	—	18.46
O	16	10.66	—	—
	150	100.00		

Benzhydroximsäuremethyläther, $C_6H_5 \cdots C \begin{cases} N(OCH_3) \\ OH \end{cases}$.

Wenn man zu der wässerigen Lösung des salzsauren Benzenylamidoximmethyläthers allmählich eine wässerige Lösung der äquivalenten Menge Natriumnitrits setzt, so tritt eine sehr regelmässige Gasentwickelung ein, wie man sie ganz ähnlich z. B. bei der Umwandlung von salzsaurer Phenylamidoessigsäure in Mandelsäure mittelst Natriumnitrits beobachtet. Ein brennender Span erlischt in dem entwickelten Gase, welches aus Stickstoff besteht. In diesem Falle ist daher in angestrebter Weise nur der Ammoniakrest des Benzenylamidoximmethyläthers mit der salpetrigen Säure in Reaction getreten [1]).

[1]) Das Verhalten des Benzenylamidoximethyläthers gegen salpetrige Säure fordert dazu auf, die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Aether des Hydroxylamins zu studiren. Dahin zielende Versuche sollen demnächst im hiesigen Laboratorium angestellt werden.

Es scheidet sich gleichzeitig ein Oel ab, welches einen angenehmen Blumengeruch besitzt, bislang selbst in einer Kältemischung nicht zum Erstarren gebracht werden konnte und um 225° unzersetzt siedet.

Der Process verläuft nach der Gleichung:

$$C_6H_5\text{---}C\begin{cases}NOCH_3\\NH_2\end{cases},\ HCl + NaNO_2$$

$$= C_6H_5\text{---}C\begin{cases}NOCH_3\\OH\end{cases} + NaCl + N_2 + H_2O.$$

Das beschriebene Oel sollte mithin nach der Formel $C_8H_9NO_2$ zusammengesetzt sein.

Um festzustellen, ob thatsächlich eine so einfache Verbindung vorliegt, haben wir zunächst die Dampfdichte derselben nach dem Luftverdrängungsverfahren im Dampfe von Amylbenzoat bestimmt und dabei die folgenden auf Wasserstoff bezogenen Werthe erhalten.

	Ber. für $C_8H_9NO_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
Dichte	75.5	76.19	73.70

Die Bestimmung des Stickstoffgehaltes der Substanz hat das nachstehende Ergebniss geliefert:

	Ber. f. $C_8H_9NO_2$	Gefunden
N	9.27	9.02 pCt.

Es unterliegt danach kaum einem Zweifel, dass bei der im Vorstehenden beschriebenen Reaction in der That die durch die Theorie angezeigte Verbindung gebildet wird. Aus ihrer Bildungsweise erhellt, dass sie als der Methyläther einer nach der Formel $C_6H_5\text{---}C\begin{cases}N(OH)\\OH\end{cases}$ zusammengesetzten Verbindung angesprochen werden muss. Wir nennen die soeben erwähnte, von uns zur Zeit noch nicht dargestellte Muttersubstanz des beschriebenen Aethers Benzhydroximsäure, um sie von dem isomeren, von W. Lossen eingehend untersuchten Abkömmling des Hydroxylamins, der Benzhydroxamsäure, $C_6H_5\text{---}CONH(OH)$, welche dem Benzamid analog zusammengesetzt ist, zu unterscheiden. W. Lossen[1]) hat allerdings bereits vor länger als einem Jahre darauf hingewiesen, dass die Benzhydroxamsäure vielleicht nach der Formel $C_6H_5\text{---}C\begin{cases}N(OH\\OH\end{cases}$ zusammengesetzt, d. h. identisch mit derjenigen Verbindung ist, für welche wir den Namen Benzhydroximsäure vorgeschlagen haben. W. Lossen[2]) hat neuerdings die Wahrscheinlich-

[1]) Diese Berichte XVI, 873.

[2]) Siehe die in diesem Hefte abgedruckte Mittheilung von W. Lossen.

keit dieser Auffassung experimentell zu stützen versucht. Wir bestreiten die von W. Lossen in's Auge gefasste Möglichkeit nicht, halten es aber andrerseits für im hohen Grade wahrscheinlich, dass auch ein dem Benzamid genau analog zusammengesetzter Abkömmling des Hydroxylamins, d. h. eine wahre Benzhydroxamsäure existirt und glauben, dass die bisher vorgebrachten Gründe in keiner Weise genügen, um die bekannte Benzhydroxamsäure als Benzhydroximsäure in unserem Sinne zu charakterisiren. Voraussichtlich befinden sich einige Atomgruppen in der Benzhydroxamsäure und der Benzhydroximsäure in sehr labilem Gleichgewicht, so zwar, dass aus der einen bei der Einwirkung energischer chemischer Agentien unter Umständen Derivate der anderen entstehen. Die Bildung der von W. Lossen bei den Abkömmlingen der Benzhydroxamsäuren beobachteten, vielfach discutirten, eigenartigen Isomeriefälle dürfte so eine sehr einfache Erklärung finden. Wir hoffen, durch das weitere Studium von Amidoximderivaten zur Aufklärung der chemischen Natur der bekannten Hydroxamsäuren in Etwas beitragen zu können. Andererseits dürften sich aus der von A. Pinner[1]) begonnenen Untersuchung der Oximidoäther geeignete Anhaltspunkte für die Entscheidung der soeben berührten Fragen ergeben.

Die mitgetheilten Ueberlegungen veranlassen uns auch, die Formel des Benzhydroximsäuremethyläthers zur Zeit noch mit einigem Vorbehalt zu geben, da nach unserer Ansicht die Möglichkeit in keiner Weise ausgeschlossen ist, dass der zunächst gebildete Benzhydroximsäuremethyläther, $C_6H_5 - C\begin{cases} N.OCH_3 \\ (OH) \end{cases}$, z. B. bei der Destillation, in Benzhydroxamsäuremethyläther, $C_6H_5 - CONH(OCH_3)$, übergeht. Der aus der Bildung des obigen Benzhydroximsäuremethyläthers auf die Zusammensetzung des Benzenylamidoxims zu ziehende Rückschluss würde jedoch, selbst wenn die Constitution der von uns dargestellten Verbindung sich schliesslich anders als oben angenommen erweisen sollte, keineswegs an Werth verlieren. Die glatt verlaufende Stickstoffentwickelung bei der zuletzt beschriebenen Reaction weist deutlich darauf hin, dass der Benzenylamidoximmethyläther eine Amidgruppe enthält.

Der Benzhydroximsäuremethyläther ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Auf 310° erhitzt, spaltet sich der Körper in zwei noch nicht näher untersuchte Verbindungen. Er zeigt weder basische, noch irgendwie ausgesprochen saure Eigenschaften. Wir sind mit Versuchen beschäftigt, welche auf den Nachweis der Hydroxylgruppe im Benzhydroximsäuremethyläther abzielen.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 184.

Bildung von Benzaldehyd aus Benzenylamidoxim.

Das Benzenylamidoxim ist, wie schon erwähnt, eine bei der Einwirkung von Alkalilauge sehr beständige Verbindung. Man kann alkalische Lösungen derselben stundenlang kochen, ohne dass Ammoniak entwickelt wird. Durchaus abweichend aber verhält sich das Benzenylamidoxim, wenn man es mit Wasser und Natriumamalgam behandelt. Schon bei gewöhnlicher Temperatur macht sich dann deutlich der Geruch nach Ammoniak, sowie nach Benzaldehyd bemerkbar. Erhitzt man die Flüssigkeit einige Zeit, so scheidet sich ein Oel ab, dessen Menge sich vermehrt, wenn die alkalische Lösung mit Salzsäure neutralisirt wird. Schüttelt man danach mit Aether aus und verdunstet denselben, so hinterbleibt ein öliges Liquidum, welches von Salzsäure leicht und fast vollständig aufgenommen wird. Bei dem Erhitzen der klaren, salzsauren Lösung scheidet sich Benzaldehyd in grosser Menge ab und ist durch Destillation im Dampfstrom unschwer rein zu gewinnen. Das ölige, in Salzsäure lösliche Reactionsproduct besteht, wie nicht zu bezweifeln ist, in überwiegender Menge aus dem von J. Petraczek [1]) dargestellten Benzaldoxim. Es enthält aber ausserdem noch Verbindungen, welche durch Einwirkung von Benzaldehyd auf Benzenylamidoxim und, wie es scheint, auch durch Wechselwirkung von Benzaldoxim mit Benzenylamidoxim entstanden sind und deren Abtrennung von dem Benzaldoxim uns zur Zeit noch nicht völlig gelungen ist. Die Darstellbarkeit von reinem Benzaldoxim aus Benzenylamidoxim haben wir daher zunächst noch mit einigem Vorbehalt zu geben.

Das Benzaldoxim bildet sich aus dem Benzenylamidoxim nach der Gleichung:

$$C_6H_5 - C\begin{cases} N(OH) \\ NH_2 \end{cases} + H_2 = C_6H_5 - CH \equiv N(OH) + H_3N.$$

Auch diese Reaction bestätigt, dass dem Benzenylamidoxim die von uns angenommene Constitution zukommt und lässt zumal ersehen, dass dasselbe den Hydroxylaminrest $\equiv N(OH)$ enthält.

Auf die soeben mitgetheilten Beobachtungen ist allem Anschein nach ein allgemeines Verfahren zur Umwandlung von Nitrilen in Aldehyde zu begründen, das wir weiter auszuarbeiten beabsichtigen. In Sonderheit wird es nicht ohne Interesse sein, zu untersuchen, ob man mittelst dieser Reaction von den Nitrilen der Chinolin- und Pyridincarbonsäuren aus zu den wahrscheinlich sehr reactionsfähigen und für die Synthese kohlenstoffreicherer Verbindungen geeigneten Aldehyden der Chinolin- und Pyridinreihe gelangen kann, von denen unseres Wissens noch kein Repräsentant dargestellt worden ist.

---

[1]) Diese Berichte XV, 2785 und XVI, 823.

Wir glauben an dieser Stelle darauf hinweisen zu sollen, dass auch die umgekehrte Umwandlung von Aldehyden in Nitrile unschwer zu bewerkstelligen ist. B. Lach [1]) hat nämlich vor wenigen Wochen dargethan, dass die Acetylabkömmlinge der Aldoxime beim Erhitzen in Essigsäure und Säurenitrile gespalten werden.

Das von uns untersuchte Benzenylamidoxim ist identisch mit der von A. Pinner [2]) durch Wechselwirkung von Hydroxylamin und salzsaurem Benzenylamidin dargestellten, nach der Gleichung:

$$C_6H_5-C\begin{cases}=NH\\-NH_2\end{cases},\ HCl + NH_2(OH) = C_6H_5-C\begin{cases}=N(OH)\\-NH_2\end{cases} + H_4NCl$$

entstandenen Verbindung, sowie mit einer von W. Lossen [3]) bei der Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf den Benzimidoäther als Nebenproduct erhaltenen, nach der Formel $C_7H_8N_2O$ zusammengesetzten Substanz. Hr. A. Pinner hat uns gütigst privatim mitgetheilt, dass er die Bildung von Benzenylamidoxim bei der Einwirkung von Benzimidoäther auf salzsaures Hydroxylamin ebenfalls beobachtet habe. A. Pinner hat dargethan, dass der Benzimidoäther durch salzsaures Hydroxylamin nach der Gleichung

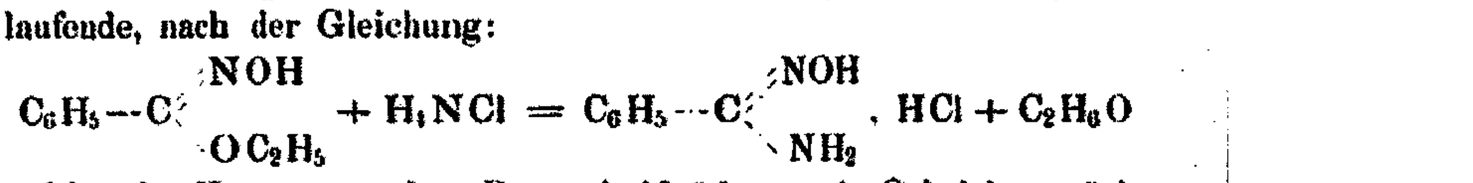
$$C_6H_5-C\begin{cases}=NH\\-OC_2H_5\end{cases} + H_2N(OH),HCl = C_6H_5-C\begin{cases}=N(OH)\\-OC_2H_5\end{cases} + H_4NCl,$$

in Benzoximidoäther und Salmiak umgesetzt wird. Es ist daher von vornherein im höchsten Grade unwahrscheinlich, dass bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf salzsaures Benzenylamidin die Amid- und nicht die Imidgruppe durch einen Hydroxylaminrest ersetzt werde. Diese Annahme würde auch im Widerspruch mit der von A. Pinner bei der Untersuchung der Amidine gemachten allgemeinen Erfahrung stehen, dass bei der Einwirkung chemischer Agentien auf diese Verbindungen darin die Imidgruppe viel leichter als die Amidgruppe verändert resp. ersetzt wird.

Die von A. Pinner nachgewiesene Bildungsweise des Benzenylamidoxims steht daher keineswegs in Widerspruch mit der von uns ermittelten Constitution dieser Verbindung; im Gegentheil werden die von uns gezogenen, auf die Zusammensetzung des Benzenylamidoxims bezüglichen Schlüsse weiter dadurch gestützt. Die von W. Lossen beobachtete Bildung des Benzenylamidoxims ist voraussichtlich auf eine

[1]) Diese Berichte XVII, 1571.
[2]) Diese Berichte XVII, 184.
[3]) Siehe die im gleichen Hefte abgedruckte Mittheilung.

der Umwandlung des Benzimidoäthers in Benzenylamidin analog verlaufende, nach der Gleichung:



$$C_6H_5-C\begin{cases}NOH\\OC_2H_5\end{cases} + H_4NCl = C_6H_5-C\begin{cases}NOH\\NH_2\end{cases}, HCl + C_2H_6O$$

erfolgende Umsetzung des Benzoximidoäthers mit Salmiak zurückzuführen.

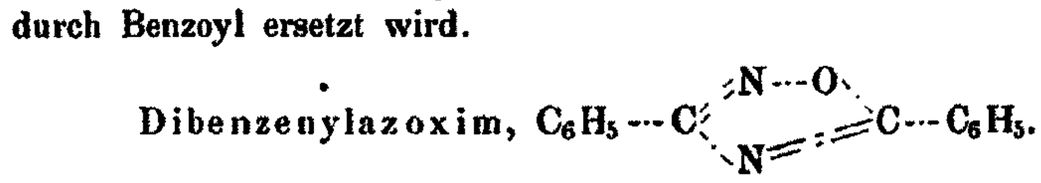
Durch die mitgetheilten Thatsachen dürfte zur Genüge dargethan sein, dass das Additionsproduct von Hydroxylamin an Benzonitril zu der Klasse der Amidoxime gehört, und dass demgemäss die durch Wechselwirkung von Hydroxylamin mit Nitrilen entstehenden Verbindungen allgemein als Amidoxime anzusprechen sind.

Benzoylbenzenylamidoxim, $C_6H_5-C\begin{cases}NOCOC_6H_5\\NH_2\end{cases}$.

Bei dem Eintragen von Benzenylamidoxim in die äquivalente Menge von Benzoylchlorid tritt bereits bei gewöhnlicher Temperatur eine Reaction ein, welche sich durch starkes Erwärmen der Mischung und Entwickelung von Salzsäuredämpfen aus derselben kundgiebt. Das Ganze erstarrt nach einiger Zeit zu einer weissen, krystallinischen Masse, welche mit Ammoniak gewaschen wird, um Spuren gebildeter Benzoësäure zu entfernen. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man das Reactionsproduct in feinen, weissen Nadeln, welche bei 140° schmelzen, unlöslich in Wasser und leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol sind. Die damit angestellte Elementaranalyse zeigt, dass die fragliche Substanz ein Monobenzoylabkömmling des Benzenylamidoxims ist.

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{14}	168	70.00	70.15	—
H_{12}	12	5.00	5.19	—
N_2	28	11.67	—	11.76
O_2	32	13.33	—	—
	240	100.00.		

Die Substanz löst sich leicht in Salzsäure, aber nicht in kalter Alkalilauge, sie hat mithin nur basische und nicht mehr saure Eigenschaften. Dieses Verhalten zeigt, dass bei der beschriebenen Einwirkung des Benzoylchlorids auf Benzenylamidoxim der Wasserstoff des in dieser Verbindung enthaltenen Hydroxylaminrestes N(OH) durch Benzoyl ersetzt wird.

Dibenzenylazoxim, 

$$C_6H_5-C\begin{cases}N-O\\N=\end{cases}\!\!=C-C_6H_5.$$

Das Benzoylbenzenylamidoxim erleidet bei dem Erhitzen über seinen Schmelzpunkt eine eigenartige Zersetzung. Es spaltet dabei

Wasser ab und wird in eine Verbindung von der Formel $C_{14}H_{10}N_2O$ umgewandelt. Die letztere zeigt ein durchaus indifferentes Verhalten, löst sich weder in verdünnten Säuren noch in Alkalilauge und ist durch eine ausserordentliche Beständigkeit bei der Einwirkung selbst der stärksten chemischen Agentien ausgezeichnet. Auflösungen der Substanz in rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure können erhitzt werden, ohne dass Zersetzung eintritt. Bei dem Verdünnen mit Wasser scheidet sich der Körper unverändert aus diesen Auflösungen wieder ab. Auch Brom und starke Oxydationsmittel, wie z. B. Chromsäure u. s. w., greifen die Substanz nicht ohne Weiteres an. Bei tagelangem Kochen mit Zinn und Salzsäure wird der Körper zunächst zu Benzonitril reducirt, welches an seinem Geruch erkannt wurde. Später erscheinen die unter der Einwirkung starker Salzsäure und nascirenden Wasserstoffs entstehenden Zersetzungsproducte des Benzonitrils, d. h. Benzoësäure, Ammoniak und geringe Mengen von Benzylamin, in der Lösung.

Die neue Substanz ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Sie schmilzt bei 108° und siedet unzersetzt bei 290°. Sie sublimirt in langen, weissen Nadeln schon bei weit niederer Temperatur und ist auch mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. — Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.	Versuch III.
C_{14}	168	75.68	75.42	75.52	—
H_{10}	10	4.50	4.53	4.67	—
N_2	28	12.61	—	—	12.75
O	16	7.21	—	—	—
	222	100.00.			

Um zu ermitteln, ob die Molekulargrösse derselben in der That der Formel $C_{14}H_{10}N_2O$ entspricht, haben wir mehrere Bestimmungen ihrer Dampfdichte mittelst des Luftverdrängungsverfahrens im Diphenyldampf ausgeführt und dabei die nachstehenden auf Wasserstoff bezogenen Werthe erhalten:

	Berechnet für $C_{14}H_{10}N_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.
Dampfdichte	111	114.3	112.3 pCt.

Ueber die Molekulargrösse der zuletzt beschriebenen Verbindung können daher Zweifel nicht obwalten. Der Körper bildet sich nach der Gleichung:

$$C_6H_5\cdots C\begin{cases} N\cdots O\cdots CO\cdots C_6H_5 \\ NH_2 \end{cases} = C_6H_5\cdots C\begin{cases} N\cdots O \\ N = = = C\cdots C_6H_5 \end{cases} + H_2O.$$

Aus dieser Bildungsweise ergiebt sich mit Sicherheit die angeführte Constitution desselben. Durch weitere Versuche ist festgestellt worden,

dass Verbindungen von analoger Zusammensetzung und ähnlichen Eigenschaften unter den verschiedensten Bedingungen aus den Amidoximen entstehen. Wir schlagen daher vor, die Körper, welche die Gruppe: $\begin{matrix} N\cdots O \\ N= \end{matrix}$ in obiger Verkettung enthalten, Azoxime zu nennen und die soeben beschriebene Substanz als Dibenzenylazoxim zu bezeichnen.

Die Bildung des Dibenzenylazoxims ist von uns noch unter den folgenden Bedingungen beobachtet worden:

1. Bei dem directen Erhitzen von Benzoylchlorid mit Benzenylamidoxim:

$$C_6H_5\cdots C\begin{matrix} N(OH) \\ NH_2 \end{matrix} + C_6H_5\cdots COCl \text{ liefern}$$

$$C_6H_5C\begin{matrix} N\cdots O \\ N= \end{matrix}\!\!=C\cdots C_6H_5 + H_2O + HCl.$$

2. Bei dem Erhitzen von Benzenylamidoxim mit Benzotrichlorid:

$$C_6H_5\cdots C\begin{matrix} NOH \\ NH_2 \end{matrix} + C_6H_5\cdots CCl_3 \text{ liefern}$$

$$C_6H_5\cdots C\begin{matrix} N\cdots O \\ N= \end{matrix}\!\!=C\cdots C_6H_5 + 3HCl.$$

3. Bei dem Erhitzen von Benzenylamidoxim mit Benzoësäure:

$$C_6H_5\cdots C\begin{matrix} NOH \\ NH_2 \end{matrix} + C_6H_5\cdots CO_2H \text{ liefern}$$

$$C_6H_5\cdots C\begin{matrix} N\cdots O \\ N= \end{matrix}\!\!=C\cdots C_6H_5 + 2H_2O.$$

4. Bei allen Reactionen, bei denen Benzenylamidoxim bei etwas erhöhter Temperatur theilweise zu Benzoësäure zersetzt wird.

Dies ist z. B. bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Benzenylamidoxim der Fall, wenn dieselbe unter Erwärmen und in saurer Lösung stattfindet. Die früher erwähnte, dem Hauptproduct dieser Reaction, dem Benzamid, sich dann in grösserer Menge beimischende Substanz ist Dibenzenylazoxim.

Azoxime mit verschiedenen Kohlenwasserstoffresten werden erhalten, wenn man auf Benzenylamidoxim an Stelle von Benzoësäure andere organische Säuren oder besser deren Anhydride einwirken lässt.

Benzenylazoximäthenyl, $C_6H_5\cdots C\begin{matrix} N\cdots O \\ N= \end{matrix}\!\!=C\cdots CH_3$,

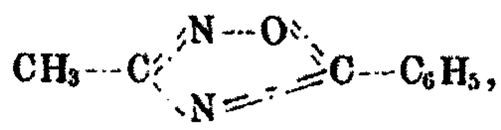
bildet sich, wenn man Benzenylamidoxim kurze Zeit mit Essigsäureanhydrid zum Sieden erhitzt, darauf mit Wasser verdünnt, die Flüssig-

keit, um die überschüssige Essigsäure zu binden, mit Natriumcarbonat versetzt und mit Aether ausschüttelt. Der Aether hinterlässt beim Verdunsten eine in flachen Prismen krystallisirende Substanz, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur in schönen, weissen Nadeln an die Innenflächen eines darüber gestellten Trichters sublimirt. Sie ist leicht flüchtig mit Wasserdämpfen, besitzt einen eigenartigen Geruch, schmilzt bei 41°, löst sich schwer in Wasser, wird aber von Alkohol, Aether und Benzol leicht aufgenommen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C_9	108	67.50	67.69
H_8	8	5.00	5.29
N_2	28	17.50	—
O	16	10.00	—
	160	100.00	

Eine mit dem Benzenylazoximäthenyl isomere, bei 57° schmelzende Substanz, das Aethenylazoximbenzenyl,



hat Herr E. Nordmann aus dem sich von dem Acetonitril ableitenden Aethenylamidoxim dargestellt.

Um die Ursache der Verschiedenheit derartiger Isomeren bereits mit den Namen derselben zum Ausdruck zu bringen, schlagen wir vor, bei Azoximen, welche zwei verschiedene Kohlenwasserstoffreste enthalten, denjenigen Kohlenwasserstoffrest, welcher mit dem Sauerstoffatom der Azoximgruppe verbunden ist, an das Ende des Namens zu stellen, wie wir dies bei den soeben erwähnten beiden isomeren Verbindungen bereits gethan haben.

Bei der Einwirkung von Chloroform auf eine Auflösung des Benzenylamidoxims in alkoholischer Kalilauge entsteht, wie es scheint, schliesslich ein Azoxim, welches die Methenylgruppe enthält. Dieses Azoxim würde als Benzenylazoximmethenyl von dem Methenylazoximbenzenyl zu unterscheiden sein, welches letztere sich voraussichtlich durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf das sich von der Blausäure ableitende Methenylamidoxim, $CH\begin{cases}N(OH)\\NH_2\end{cases}$, darstellen lässt. Bei dieser Gelegenheit wollen wir nicht unterlassen, besonders hervorzuheben, dass das Methenylamidoxim, dessen Untersuchung der eine von uns in der mehrfach angezogenen Mittheilung angekündigt hatte, schon vor einer Reihe von Jahren dargestellt worden ist, was früher über-

sehen worden war. Das Methenylamidoxim ist identisch mit dem von W. Lossen und P. Schifferdecker[1]) bereits im Jahre 1873 beschriebenen, durch Einwirkung von Blausäure auf Hydroxylamin erhaltenen Isuretin. Nur kommt dem Isuretin nach unserer Untersuchung nicht die von W. Lossen und P. Schifferdecker vorläufig angenommene Formel: $CH\begin{cases}NH(OH)\\NH\end{cases}$, sondern die Formel: $CH\begin{cases}N(OH)\\NH_2\end{cases}$ zu. Das Isuretin ist nach der Vorschrift der genannten Forscher im hiesigen Laboratorium bereitet worden. Es werden daselbst zur Zeit Versuche angestellt, um seine Zugehörigkeit zu den Amidoximen durch Umwandlung desselben in gemischte Azoxime weiter nachzuweisen.

Das Benzenylamidoxim ist durch eine ausserordentliche Reactionsfähigkeit ausgezeichnet. Dasselbe scheint auch mit Aldehyden und Ketonen zu reagiren. Wir werden daher die Einwirkung des Benzenylamidoxims auf diese Körperklassen ebenfalls in den Kreis unserer Untersuchung ziehen. Hr. E. Nordmann wird demnächst über das Aethenylamidoxim, Hr. Peter Knudsen über das Phenyläthenylamidoxim berichten.

406. O. Doebner und W. v. Miller: Ueber Chinaldinbasen[2]).

(Vorgetragen in der Sitzung vom 24. März von Hrn. Doebner.)

Nebenprodukte des Chinaldins.

In unserer Mittheilung über die Darstellung des Chinaldins aus Anilin, Aldehyd und Salzsäure[3]) haben wir darauf hingewiesen, dass der bei dieser Reaktion gebildete Wasserstoff zu Reduktionswirkungen verbraucht werde, die in den Nebenprodukten zu Tage treten. Diese Nebenprodukte sind vorzugsweise Monoäthylanilin (Sdp. 205°) und Tetrahydrochinaldin (Sdp. 246—248°). Das Monoäthylanilin, welches durch die Analyse identificirt wurde (gefunden 79.22 pCt. Kohlenstoff, 9.04 pCt. Wasserstoff, 12.01 pCt. Stickstoff; berechnet 79.33 pCt. Kohlenstoff, 9.09 pCt. Wasserstoff, 11.57 pCt. Stickstoff), ist das Resultat der Reduktion des Aldehyds zu Aethylalkohol, welcher unter Mitwirkung der

[1]) Ann. Chem. Pharm. CLXVI, 295.

[2]) Frühere Mittheilungen: Diese Berichte XIV, 2812; XV, 3075; XVI, 1664, 2464, 2471; XVII, 938.

[3]) Diese Berichte XVI, 2465.

Salzsäure das Anilin äthylirt. Das Tetrahydrochinaldin, welches durch eine partielle Reduktion des Chinaldins entstanden ist, wurde in Form seiner Nitrosoverbindung, durch sein Verhalten gegen Eisenchlorid und seine sonstigen Eigenschaften nachgewiesen. In kleineren Mengen entstehen noch höher siedende Substanzen von komplexerer Zusammensetzung. Die vollständige Trennung des Chinaldins und der analogen Basen von diesen Nebenprodukten geschieht am besten durch Kochen der stark verdünnten salzsauren Lösung der Rohbase mit Natriumnitrit, wodurch die Beimengungen in Form von Nitrosoverbindungen u. s. w. abgeschieden werden oder durch Kochen der Rohbase mit Chromsäurelösung, welche die Nebenprodukte oxydirt, das Chinaldin dagegen in das beständige Chromat verwandelt.

Noch seien einige Bemerkungen über die von uns (l. c.) erwähnten Zwischenprodukte der Chinaldinverbindung hinzugefügt. Lässt man die Mischung von Anilin, Paraldehyd und roher concentrirter Salzsäure, anstatt sie zu erwärmen, unter Abkühlung längere Zeit in Berührung, so scheidet Alkali aus der Lösung des Produktes nur minimale Mengen Chinaldin aus, vielmehr einen flockigen festen Niederschlag, welche ein Gemenge amorpher Basen ist. Diese feste Basen sind sehr wahrscheinlich das primäre Produkt der Reaktion zwischen Anilin, Aldehyd und Salzsäure, welches, wenn die Mischung sofort erwärmt wird, im Entstehungsmoment schon bei der Temperatur des Wasserbades in Chinaldin übergeht. Lässt man dagegen die Mischung längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so ist dann behufs Umwandlung des primären Produktes in Chinaldin eine höhere Temperatur erforderlich. Dasselbe Gemenge fester Basen wird sofort erhalten, wenn eine wässerige Lösung von Anilin, Paraldehyd und Salzsäure erwärmt wird. Für die Bildung des Chinaldins hingegen ist die Abwesenheit von Wasser Vorbedingung. Wir beabsichtigen nicht, die Untersuchung dieser amorphen als Zwischenprodukte fungirenden Basen, welche für uns nur ein sekundäres Interesse besitzen, weiter zu verfolgen.

Zur Charakteristik des Chinaldins sind ferner noch die Produkte der Einwirkung der Salpetersäure und Schwefelsäure untersucht worden, hauptsächlich, um festzustellen, ob die Substitution im Benzolrest oder im Pyridinrest des Chinaldins stattfindet. Der Versuch hat ergeben, dass die Nitrogruppe ausschliesslich in den Benzolrest, und zwar in die Ortho- und Metastellung zum Stickstoff, eintritt.

Nitrochinaldine und Amidochinaldine.

Beim Erwärmen des Chinaldins mit concentrirter Salpetersäure entsteht, wie wir früher nachwiesen, Nitrochinaldinsäure.[1]) Behufs Darstellung

[1]) Diese Berichte XV, 3076.

der Nitrochinaldine wurden 100 g Chinaldin in der äquivalenten Menge concentrirter Salpetersäure gelöst und die Lösung allmählich in ein Gemisch von 600 g rauchender Salpetersäure und 600 g englischer Schwefelsäure eingetragen. Die Flüssigkeit erwärmt sich hierbei auf etwa 50—60°. Nach viertelstündigem Stehen wird sie in Wasser gegossen und etwa $^2/_3$ der Säuren mit Soda neutralisirt, die gelbe Lösung sodann vom abgeschiedenen Harz filtrirt und nun mit Natronlauge fraktionirt gefällt. Von zwei etwa gleichen Fraktionen besteht die erste fast ausschliesslich aus einem höher schmelzenden Nitrochinaldin, welchem eine harzige Materie, sowie eine kleine Menge eines niedriger schmelzenden Nitrochinaldins beigemengt ist. Diese erste Fraktion wird durch Lösen in Salzsäure, Abfiltriren vom ausgeschiedenen Harz und Wiederfällen mit Natronlauge gereinigt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird das bei 137° schmelzende Nitrochinaldin in langen Nadeln rein erhalten, während die isomere Verbindung in Lösung bleibt. Die zweite Fraktion besteht ausschliesslich aus einem bei 82° schmelzenden Nitrochinaldin, welches durch Krystallisiren aus verdünntem Alkohol leicht im Zustande der Reinheit gewonnen wird. Der bei 137° schmelzende Körper ist Orthonitrochinaldin, da er nach Versuchen von Hrn. Claus, über welche derselbe später berichten wird, auch durch Einwirkung von Aldehyd auf Orthonitranilin entsteht. Die isomere Verbindung (Schmp. 82°) ist Metanitrochinaldin, denn sie wurde von Hrn. Claus aus Metanitranilin und Aldehyd gewonnen. Die Ausbeute aus 100 g Chinaldin betrug 46 g Orthonitrochinaldin und 73 g Metanitrochinaldin.

Orthonitrochinaldin, $N''O_2C_{10}H_8N$,

krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 137°. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser. In verdünnten Mineralsäuren löst es sich auf und wird durch Alkalien wieder gefällt.

Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_{10}H_8N_2O_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	63.83	63.52	—	pCt.
H	4.26	4.31	—	»
N	14.89	—	15.09	»

Das Chlorhydrat krystallisirt aus salzsäurehaltigem Alkohol in grossen glasglänzenden Prismen, die sich an der Luft trüben und durch Wasser sofort unter Abscheidung der Base zersetzt werden.

	Ber. f. $C_{10}H_8N_2O_2$, HCl	Gefunden
Cl	15.81	15.49 pCt.

Das Platinsalz fällt sofort in mikroskopischen Krystallen aus, wenn eine salzsaure Lösung der Base mit Platinchlorid versetzt wird. Es ist selbst in heisser concentrirter Salzsäure schwierig löslich und krystallisirt aus letzterer in kleinen Nadeln.

Ber. f. $(C_{10}H_8N_2O_2, HCl)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	24.76	24.72 pCt.

Orthoamidochinaldin, $\overset{o}{N}H_2C_{10}H_8N$.

Die Reduktion des Orthonitrochinaldins geschieht durch allmähliches Eintragen seiner Lösung in concentrirter Salzsäure in ein Gemisch von Zinn und concentrirter Salzsäure, wobei die Temperatur unter 50° erhalten wird. Allmählich scheidet sich das krystallinische Zinndoppelsalz des Amidochinaldins ab. Dasselbe wird in Wasser gelöst, mit überschüssiger Natronlauge die Base abgeschieden und mit Dampf abdestillirt. Dieselbe geht als farbloses Oel über, welches beim Abkühlen grösstentheils krystallinisch erstarrt. Die von dem flüssig gebliebenen Theil durch Absaugen getrennten Krystalle werden durch Krystallisiren aus hoch siedendem Petroleumäther gereinigt. Aus dem an der Luft sich bald braun färbenden Oel lässt sich noch eine weitere Quantität der krystallisirenden Verbindung durch Darstellung des salzsauren Salzes und Zersetzen desselben mit Ammoniak gewinnen.

Orthoamidochinaldin ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Ligroin. Aus letzterem krystallisirt es in centimeterlangen, klinorhombischen Prismen. In Wasser ist es schwer löslich; bei 56° schmilzt es und erleidet bei höherer Temperatur eine theilweise Zersetzung.

Ber. für $C_{10}H_{10}N_2$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	75.95	75.97	—	pCt.
H	6.33	6.54	—	»
N	17.72	—	17.84	»

Das Chlorhydrat $C_{10}H_{10}N_2$, HCl wird aus der alkoholischen Lösung der Base durch concentrirte Salzsäure als dicker, gelber Niederschlag gefällt. Aus heissem Alkohol krystallisirt es in goldgelben Nadeln, welche sich in Wasser mit gelber Farbe lösen.

Ber. f. $C_{10}H_{10}N_2, Cl$		Gefunden
Cl	18.25	18.07 pCt.

Das Platinsalz ist ein gelber Niederschlag, der sich beim Stehen, rascher beim Erwärmen, zersetzt.

Metanitrochinaldin, $\overset{m}{N}O_2C_{10}H_6N$.

Das Metanitrochinaldin krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen, feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 82° und unterscheidet sich vom Orthonitrochinaldin namentlich durch seine weit grössere Löslichkeit in verdünntem Alkohol. In Wasser ist es schwer, in Aether leicht löslich. Aus den Lösungen fällt es meist ölig aus und erstarrt erst nach längerer Zeit. Mit den Wasserdämpfen ist es flüchtig und löst sich leicht in Säuren.

	Ber. f. $C_{10}H_8N_2O_2$	Gefunden I.	II.	
C	63.83	63.51	—	pCt.
H	4.29	4.39	—	»
N	14.89	—	15.08	»

Das Chlorhydrat krystallisirt aus salzsäurehaltigem Alkohol in Prismen, ist in Wasser leicht, ohne Zerlegung, löslich.

	Ber. f. $C_{10}H_8N_2O_2$, HCl	Gefunden
Cl	15.81	15.74 pCt.

Das Platinsalz krystallisirt beim Versetzen der alkoholischen salzsauren Lösung des Nitrochinaldins in warzenförmigen Krystallaggregaten, beim langsamen Verdunsten in Nadeln.

	Ber. f. $(C_{10}H_8N_2O_2, HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	24.76	25.05 pCt

Metaamidochinaldin, $\overset{m}{N}H_2C_{10}H_8N$.

Die Reduktion des Metanitrochinaldins durch Zinn und concentrirte Salzsäure erfolgt sehr glatt bei gewöhnlicher Temperatur und das Zinndoppelsalz des Amidochinaldins scheidet sich inlangen Nadeln aus. Aus der wässerigen Lösung desselben wird die freie Base isolirt durch Zusatz überschüssiger concentrirter Natronlauge und Auskochen des abfiltrirten und ausgewaschenen Niederschlages mit heissem Wasser. Beim Erkalten der heiss filtrirten Lösung krystallisirt die Base in breiten Blättchen oder Nadeln, die durch Krystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle farblos erhalten werden. Das Metaamidochinaldin löst sich leicht in heissem Wasser, Alkohol und Benzol, schwer in Aether, leichter in Ligroïn. Die trockene Base hat einen grünlich schillernden Glanz, die ätherische Lösung zeigt blaugrüne Fluorescenz. Aus Wasser krystallisirt sie mit einem Molekül Wasser, welches bei 100° entweicht, unter Schmelzen der Base. Wasserfrei schmilzt sie bei 104—105°.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2 + H_2O$	Gefunden I.	II.	III.	
H_2O	10.23	10.51	—	—	pCt.
C	68.18	—	68.08	—	»
H	6.82	—	7.08	—	»
N	15.91	—	—	16.22	»

Die wasserfreie Substanz ergab:

	Ber. für $C_{10}H_{10}N_2$	Gefunden
N	17.72	17.75 pCt.

Das Chlorhydrat, $C_{10}H_{10}N_2, HCl$, wird durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholisch-ätherische Lösung der Base oder leichter durch Versetzen ihrer alkoholischen Lösung mit der berechneten Menge concentrirter Salzsäure erhalten. Es krystallisirt aus heissem Alkohol in zinnoberrothen gekrümmten Nadeln und löst sich in Wasser mit gelbrother Farbe, ähnlich der Chromsäure.

	Ber. für $C_{10}H_{10}N_2, HCl$	Gefunden
Cl	18.25	18.15 pCt.

Chinaldinsulfosäuren.

Bei Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Chinaldin entstehen drei isomere Monosulfosäuren, deren relative Menge je nach der angewandten Temperatur variirt. Die als Hauptprodukt auftretende Sulfosäure bezeichnen wir als β-Chinaldinsulfosäure. In geringerer Menge entsteht die Orthochinaldinsulfosäure, in noch kleinerer Quantität die Parachinaldinsulfosäure. Sehr wahrscheinlich tritt auch die Sulfogruppe ausschliesslich in den Benzolrest des Chinaldins ein.

Die Sulfurirung, deren Ausführung hinsichtlich der angewandten Temperatur und der Menge der Schwefelsäure vielfache Variationen gestattet, kann nach folgendem Verfahren geschehen:

1 Theil Chinaldin wird in 10 Theilen rauchender Schwefelsäure gelöst und einige Stunden im Wasserbad erwärmt, bis eine herausgenommene Probe kein Chinaldin mehr enthält. Die Flüssigkeit wird sodann in die etwa vierfache Menge Wasser gegossen und mit Soda annähernd neutralisirt, so zwar, dass das Natriumsulfat noch in Lösung bleibt. Die schwer lösliche β-Sulfosäure wird hierdurch ausgefällt. Dieselbe wird abfiltrirt, das Filtrat mit Soda gesättigt und das ausgeschiedene Natriumsulfat abgesaugt. Durch Eindampfen der Lösung und Abfiltriren des sich noch abscheidenden Natriumsulfats werden schliesslich sehr concentrirte Lösungen der Natronsalze der Orthosulfosäure und Parasulfosäure erhalten. Bei Zusatz von Schwefelsäure scheidet sich die gesammte Orthosulfosäure neben etwas Parasäure aus, während die letztere grösstentheils in der Mutterlauge bleibt. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser werden die Säuren rein erhalten. Die Sulfurirung des Chinaldins bei einer Temperatur von 100° ergab eine Ausbeute von etwa $^2/_3$ der β-Sulfosäure, fast $^1/_3$ der Orthosulfosäure und sehr wenig Parasulfosäure. Bei etwa 130° hingegen entsteht die β-Sulfosäure in weitaus überwiegender Menge.

Die β-Chinaldinsulfosäure, $(HSO_3)C_{10}H_8N$,

ist charakterisirt durch ihre Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser. Leichter löst sie sich in heissem Wasser und krystallisirt beim Erkalten in diamantglänzenden Krystallen, welche dem monoklinen System angehören und prismatisch ausgebildet sind [1]).

Analyse:

	Ber. für $C_{10}H_9NSO_3$	Gefunden
C	53.81	54.07 pCt.
H	4.01	4.55 »

Die Salze krystallisiren meist. Das Baryumsalz und Silbersalz sind schwer löslich. Das Natrium- und Kaliumsalz sind in Wasser leicht löslich, letzteres indess in überschüssiger Kalilauge schwer löslich. Die Constitution dieser β-Sulfosäure ist bisher noch nicht mit Sicherheit erwiesen, indess ist die Vermuthung begründet, dass sie die Sulfogruppe in dem Benzolrest des Chinaldins und zwar, wie die entsprechende Sulfosäure des Chinolins, in der Metastellung enthält. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert sie das später beschriebene β-Oxychinaldin (Schmp. 232—234°).

Orthochinaldinsulfosäure, $(H\overset{o}{S}O_3)C_{10}H_8N$.

Diese Säure ist in kaltem Wasser löslicher als die β-Sulfosäure; heisses Wasser löst sie leicht. Sie krystallisirt in langen, flachen Prismen des triklinen Systems.

	Ber. für $C_{10}H_9NSO_3$	Gefunden
C	53.81	54.68 pCt.
H	4.04	4.68 »

Das Kaliumsalz dieser Säure ist ebenfalls in überschüssiger Kalilauge sehr schwer löslich, das Natriumsalz leicht löslich. Beim Schmelzen mit Kalihydrat giebt die Säure Orthooxychinaldin (Schmp. 74°), sie enthält mithin die Sulfogruppe im Benzolrest des Chinaldins in der Orthostellung zum Stickstoff.

Die Parachinaldinsulfosäure, $(H\overset{p}{S}O_3)C_{10}H_8C$,

ist gegenüber den beiden isomeren Säuren gekennzeichnet durch ihre grössere Löslichkeit in Wasser. Beim Sulfuriren des Chinaldins tritt sie nur in sehr untergeordneter Menge auf und befindet sich in den letzten Mutterlaugen. Weit zweckmässiger hingegen wird sie dargestellt durch Erwärmen von Sulfanilsäure mit Paraldehyd und Salzsäure, entsprechend der Gleichung:

$$HSO_3C_6H_4NH_2 + 2C_2H_4O = HSO_3C_{10}H_8N + 2H_2O + H_2.$$

Zu ihrer Darstellung wurden 100 g Sulfanilsäure, 80 g Paraldehyd und 100 g rohe Salzsäure zwei Stunden im Wasserbad erhitzt.

[1]) Vergl. K. Haushofer, Zeitschr. für Krystallographie VIII, 393.

Die braune Flüssigkeit wird, um die Salzsäure zu entfernen, eingedampft. Beim längeren Stehen krystallisirt die Parachinaldinsulfosäure, welche von braunen, syrupförmigen Nebenprodukten durch Digestion mit Alkohol und von beigemengter Sulfanilsäure leicht durch mehrmaliges Krystallisiren aus wenig heissem Wasser getrennt werden kann. Sie bildet kleine, in heissem Wasser sehr leicht lösliche Krystalle des monoklinen Systems. Charakteristisch ist ihre Neigung, übersättigte Lösungen zu bilden. Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_{10}H_9NSO_3$	Gefunden
C	53.81	53.94 pCt.
H	4.04	4.19 »

Mit Kalihydrat zusammengeschmolzen, bildet die Säure Paraoxychinaldin (Schmp. 213°).

Oxychinaldine.

Von den verschiedenen, von der Theorie angedeuteten Methoden zur Darstellung von Hydroxylderivaten des Chinaldins wurden zwei mit Erfolg zur Anwendung gebracht, nämlich einerseits ihre Synthese aus Amidophenolen mittelst Aldehyd und Salzsäure nach der Gleichung:

$$OHC_6H_4NH_2 + 2C_2H_4O = OHC_{10}H_8N + 2H_2O + H_2,$$

andererseits aus den Chinaldinsulfosäuren durch Schmelzen mit Aetzkali nach der Gleichung:

$$(HSO_3)C_{10}H_8N + KOH = OHC_{10}H_8N + SO_4KH.$$

Weniger gut ausführbar ist ihre Darstellung aus den Amidochinaldinen.

Die aus Orthoamidophenol und Paramidophenol dargestellten Oxychinaldine sind identisch mit den aus der Ortho- und Parachinaldinsulfosäure erhaltenen Oxychinaldinen. Die Darstellung des Metaoxychinaldins aus Metaamidophenol ist noch nicht mit Erfolg ausgeführt. Die Oxychinaldine tragen gleichzeitig die Kennzeichen von Phenolen und Aminen an sich und erweisen sich gleich dem Chinaldin sehr reaktionsfähig.

Orthooxychinaldin, $\overset{o}{O}HC_6H_4 \begin{matrix} N=C.CH_3 \\ | \\ CH=CH \end{matrix}$,

wird aus Orthoamidophenol nach folgendem Verfahren gewonnen: 200 g *o*-Amidophenolchlorhydrat, 200 g Paraldehyd und 150 g rohe concentrirte Salzsäure werden einige Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Die dunkel gefärbte Masse wird mit Wasser verdünnt, filtrirt, die Lösung mit Natriumcarbonat gesättigt und durch einen lebhaften Wasserdampfstrom das *o*-Oxychinaldin überdestillirt. Dasselbe er-

starrt alsbald zu einer weissen Krystallmasse. Die Ausbeute beträgt etwa 24 pCt. der Theorie. Orthooxychinaldin krystallisirt aus verdünntem Alkohol in prismatischen, farblosen Krystallen, schmilzt bei 74° C. und siedet bei 266—267° C., sublimirt indess theilweise schon bei 100°. Mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig, es besitzt, namentlich in Dampfform, einen ausgesprochen phenolartigen Geruch. In Wasser ist es schwer löslich, leicht löst es sich in Benzol, Aether, sowie in heissem Alkohol. Die Analyse bestätigt die Formel $C_{10}H_9NO$.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	75.47	75.35	—	pCt.
H	5.66	6.11	—	»
N	8.80	—	8.77	»

Orthooxychinaldin bildet sowohl mit Basen als mit Säuren Salze. In kohlensauren Alkalien ist es unlöslich, in verdünnten Aetzalkalien löst es sich farblos auf und wird durch Kohlensäure aus der Lösung gefällt. Das salzsaure, salpetersaure und schwefelsaure Salz sind in Wasser leicht löslich. Chromsäure bildet kein beständiges Salz, sondern wirkt energisch oxydirend ein.

Das Platinsalz $(C_{10}H_9NO, HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ wird aus der Lösung des Chlorhydrats durch Platinchlorid gefällt. Es krystallisirt aus heissem Wasser in büschelförmig gruppirten hellgelben Nadeln, in kaltem Wasser schwer löslich. Es enthält der Analyse zufolge 2 Moleküle Krystallwasser, die bei 100° nicht entweichen.

	Berechnet für $(C_{10}H_9NO, HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.	
Pt	25.52	25.69	25.48	25.95	pCt.

Das Orthooxychinaldin wird auch aus der oben beschriebenen Orthochinaldinsulfosäure (1 Theil) durch Schmelzen mit (5 Theilen) Kalihydrat gewonnen. Die Schmelze nimmt hierbei eine tief schwarze Färbung an. Dieselbe wird mit Wasser aufgenommen, in welchem sich alles bis auf einen geringen Rückstand löst, die filtrirte Flüssigkeit sodann mit Schwefelsäure angesäuert und von der schwefligen Säure durch Erhitzen befreit. Aus der filtrirten Lösung wird durch Natriumcarbonat das *o*-Oxychinaldin gefällt und sofort durch Aether aufgenommen. Aus dem Aetherrückstand wird es durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen. Das auf diesem Wege gewonnene Oxychinaldin erwies sich durch Schmelzpunkt (74°) und seine sonstigen Eigenschaften als durchaus identisch mit *o*-Oxychinaldin. Die Analyse des Platinsalzes bestätigte überdiess die Identität (gefunden 25.11 pCt. Pt, berechnet 25.52 pCt.).

Tetrahydro-*o*-oxychinaldin, $\overset{o}{O}HC_{10}H_{12}N$, durch Reduktion des *o*-Oxychinaldins mit Zinn und Salzsäure erhalten, stellt eine bei

278—282° siedende Flüssigkeit dar, deren Analyse folgende Zahlen lieferte:

	Ber. für $C_{10}H_{13}NO$	Gefunden
C	73.62	74.06 pCt.
H	7.97	7.52 »

In die Hydroxylgruppe des *o*-Oxychinaldins lassen sich sowohl Säureradikale als Alkoholradikale einführen. Von Benzoylchlorid und Acetylchlorid wird es energisch unter Bildung der Benzoyl- und Acetylverbindung afficirt. Näher untersucht wurde das *o*-Methoxylchinaldin, welches durch Behandlung des *o*-Oxychinaldins mit Jodmethyl dargestellt werden kann, zweckmässiger indess aus *o*-Anisidin, $CH_3OC_6H_4NH_2$, mittelst Aldehyd und Salzsäure erzeugt wird.

o-Methoxylchinaldin, $(\overset{o}{C}H_3O)C_{10}H_8N$. Zur Darstellung dieser Base wird eine Mischung von 2 Theilen *o*-Anisidin, 4 Theilen roher Salzsäure und 3 Theilen Paraldehyd einige Stunden im Wasserbad am Rückflusskühler erhitzt, bis der Aldehyd verschwunden ist. Das Produkt wird mit Wasser verdünnt, filtrirt und durch Natronlauge die Rohbase abgeschieden. Dieselbe wird mit Aether aufgenommen und destillirt. Zur Trennung des unveränderten Anisidins wird die Base aus wenig heissem Benzol krystallisirt. Während das Anisidin im erkalteten Benzol gelöst bleibt, scheidet sich das *o*-Methoxylchinaldin in prachtvollen farblosen Krystallen aus. Durch zweimaliges Krystallisiren aus Benzol gereinigt schmilzt es bei 125°, siedet unzersetzt bei 282°. Sein Dampf reizt in charakteristischer Weise zum Niesen. In Wasser ist die Base schwer löslich, leicht wird sie von Alkohol und Aether, sowie von heissem Benzol aufgenommen.

Die Analyse lieferte folgende Werthe:

	Ber. für $C_{11}H_{11}NO$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	76.30	76.44	— pCt.
H	6.35	6.91	— »
N	8.09	—	8.73 »

Das Chlorhydrat, Sulfat und Nitrat der Base sind leicht löslich in Wasser. Das chromsaure Salz ist in kaltem Wasser schwer löslich, krystallisirt aus heissem Wasser in langen, orangerothen Nadeln.

Das Platinsalz $(C_{11}H_{11}NO, HCl)_2PtCl_4$ bildet schwer lösliche gelbe Nadeln.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
Pt	25.79	25.85	25.56 pCt.

Tetrahydro-*o*-methoxylchinaldin, $(\overset{o}{C}H_3O)C_{10}H_{12}N$, aus dem *o*-Methoxylchinaldin durch Erwärmen mit Zinn und Salzsäure gewonnen, ist eine farblose, bald dunkelnde Flüssigkeit, welche bei 270°

unzersetzt siedet. In Wasser ist die Base schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. In den Lösungen ihrer Salze erzeugt Eisenchlorid eine fuchsinrothe Färbung. Als sekundäre Base liefert sie eine Nitrosoverbindung.

Das Chlorhydrat $CH_3OC_{10}H_{12}N, HCl$ ist ein krystallinisches, in Wasser leicht lösliches Pulver, welches bei etwa 150° in sternförmigen Krystallen sublimirt. Seine Analyse ergab:

	Ber. für $C_{11}H_{15}NO, HCl$	Gefunden
C	61.83	61.92 pCt.
H	7.49	7.77 »

Durch Erwärmen mit Jodmethyl bei 100° wird die Hydrobase in eine tertiäre Base, das Methylderivat $(CH_3O)C_{10}H_{11}N(CH_3)$, übergeführt. Die methylirte Hydrobase ist ein farbloses, bei 260—262° siedendes Oel, ihr Chlorhydrat bildet leicht lösliche Krystalle; beim Erwärmen mit Benzotrichlorid und Chlorzink liefert die Base einen grünen Farbstoff.

Ihr Platinsalz $(C_{12}H_{17}NO, HCl)_2PtCl_4$, gelbe sternförmig gruppirte Nadeln, wurde analysirt.

	Berechnet	Gefunden
Pt	24.62	24.66 pCt.

Paraoxychinaldin, $\overset{p}{O}HC_6H_3\left\langle\begin{matrix} N = = C.CH_3 \\ | \\ CH = = CH \end{matrix}\right.$,

wird in derselben Weise wie das Orthooxychinaldin aus Paraamidophenol, Aldehyd und Salzsäure, sowie aus Parachinaldinsulfosäure durch Schmelzen mit Kalihydrat gewonnen. Die Ausbeute bei der Darstellung aus Paraamidophenol ist weniger günstig als bei der Orthoverbindung. Das Paraoxychinaldin ist in seinen Eigenschaften von der Orthoverbindung sehr wesentlich verschieden. Mit den Wasserdämpfen ist es nicht flüchtig, dagegen lässt es sich unter sehr geringer Zersetzung trocken destilliren und auf diesem Wege reinigen. Durch mehrmaliges Krystallisiren aus heissem Wasser wird es schliesslich im Zustande der völligen Reinheit erhalten. Es bildet farblose spiessartige Krystalle vom Schmelzpunkt 213°. In kaltem Wasser ist es sehr schwer löslich, Alkohol und Aether lösen es leicht. Die Löslichkeit in heissem Wasser unterscheidet es prägnant von den isomeren Oxychinaldinen.

Die Analyse gab die der Formel $C_{10}H_9NO$ entsprechenden Zahlen:

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	75.47	75.67	—	pCt.
H	5.66	5.96	—	»
N	8.80	—	8.68	»

In Säuren sowie in Alkalien löst sich das Paraoxychinaldin farblos auf.

Das Platinsalz $(C_{10}H_9NO, HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ wird aus der Lösung des Chlorhydrats durch Platinchlorid allmählich in sternförmigen gelben Nadeln gefällt. Es enthält 2 Moleküle Krystallwasser, welche es bei 100° abgiebt.

	Berechnet für $(C_{10}H_9NO, HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$	Gefunden. I.	II.	
H_2O	4.71	4.04	—	pCt.
Pt	25.52	—	25.38	»

β-Oxychinaldin, $OHC_{10}H_8N$.

Mit diesem Namen bezeichnen wir bis zur endgültigen Feststellung seiner Constitution das aus der schwer löslichen, monoklinen β-Chinaldinsulfosäure durch Schmelzen mit der fünffachen Menge Kalihydrat gewonnene Oxychinaldin. Behufs Isolirung desselben wird die fast schwarze Schmelze in Wasser gelöst, sodann werden durch partielle Neutralisation mit Schwefelsäure amorphe Nebenprodukte gefällt, welche durch Filtriren getrennt werden. Die Lösung wird hierauf mit Schwefelsäure übersättigt, behufs Verjagung der schwefligen Säure zum Sieden erhitzt und die filtrirte Flüssigkeit mit Natriumcarbonat neutralisirt. Das β-Oxychinaldin scheidet sich in unreinem Zustande ab, wird mit Aether aufgenommen und der Aetherrückstand destillirt. Der Körper erstarrt beim Erkalten krystallinisch und wird durch Krystallisiren aus heissem Alkohol rein erhalten. Das β-Oxychinaldin bildet farblose, silberglänzende Blättchen, beginnt bei etwa 220° zu erweichen, schmilzt vollständig bei 232—234°. Es destillirt unter geringer Zersetzung. In Wasser ist es auch bei Siedetemperatur fast unlöslich, in kaltem Alkohol ist es schwer, in heissem leichter löslich, Aether nimmt es leicht auf.

Die Stickstoffbestimmung ergab:

	Ber. für $C_{10}H_9NO$	Gefunden
N	8.80	8.60 pCt.

Die Kohlenstoffbestimmungen lieferten auffallender Weise stets etwas zu hohe Zahlen.

Die mit Säuren gebildeten Salze des β-Oxychinaldins sind gelb und krystallisiren sehr gut. Von besonderer Schönheit sind das Chlorhydrat und Sulfat. Dieselben krystallisiren aus heissem Wasser in langen, citronengelben Nadeln, die in kaltem Wasser schwer löslich sind.

Das Chlorhydrat, $C_{10}H_9NO, HCl + 2H_2O$, gab, lufttrocken analysirt, folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
Cl	14.90	14.74 pCt.

Es enthält zwei Moleküle Krystallwasser, welche es beim Trocknen über Schwefelsäure verliert.

Platinchlorid fällt aus der Lösung des Chlorhydrats ein citronengelbes, aus kleinen Nadeln bestehendes Platinsalz, $(C_{10}H_9NO, HCl)_2 PtCl_4 + 2H_2O$, welches sein Krystallwasser bei 100° nicht abgiebt.

	Berechnet	Gefunden
Pt	25.52	26.12 pCt.

In verdünnten kaustischen Alkalien löst sich das β-Oxychinaldin auf, hingegen ist es in kohlensauren Alkalien unlöslich.

Die Vermuthung, dass in dem β-Oxychinaldin die Metaverbindung vorliegt, konnte seither noch nicht durch den Versuch bestätigt werden, da, wie bereits erwähnt, die Darstellung des Metaoxychinaldins aus Metaamidophenol bisher nicht gelang. Von dem von Knorr[1]) kürzlich dargestellten γ-Oxychinaldin, welches die Hydroxylgruppe in der Pyridinhälfte enthält, ist es, wie wir uns durch den Vergleich überzeugt haben, verschieden.

Um die allgemeine Anwendbarkeit der Aldehydreaktion auf die verschiedensten Amine der aromatischen Reihe noch weiter zu illustriren, sind noch die Chinaldinbasen aus dem krystallisirten, von A. W. Hofmann[2]) beschriebenen Cumidin, sowie aus den beiden Naphtylaminen dargestellt worden.

Trimethylchinaldin, $(CH_3)_3C_{10}H_6N$.

Zur Darstellung dieser Base wird das krystallisirte Cumidin (Schmp. 63°) mit Paraldehyd (gleiche Theile) und roher Salzsäure (zwei Theile) bei 100—110° einige Stunden digerirt und das Produkt durch Behandlung mit salpetriger Säure vom Cumidin befreit. Das Trimethylchinaldin wird schliesslich durch Vermittelung seines schön krystallisirenden sauren, chromsauren Salzes rein erhalten. Es bildet ein chinaldinartig riechendes Oel vom Siedepunkt 297—300°, welches bei einer Temperatur von etwa +20° zu einer Krystallmasse erstarrt. In Wasser ist es unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Es bildet ein schwer lösliches Platinsalz.

Das Chromat, $(C_{13}H_{15}N, HCl)_2 Cr_2O_7H_2$, krystallisirt aus heissem Wasser in langen, goldgelben Nadeln.

	Berechnet	Gefunden
Cr_2O_3	25.96	26.36 pCt.

---

[1]) Diese Berichte XVI, 2593.
[2]) Diese Berichte XV, 2895.

α-Naphtochinaldin, $C_{10}H_6 \left\langle \begin{array}{l} \overset{\alpha}{N} = C.CH_3 \\ \quad\quad\quad | \\ CH = CH \end{array} \right.$,

wird durch mehrstündige Digestion von α-Naphtylamin (1 Theil), Paraldehyd (1 Theil) und roher Salzsäure (2 Theile) bei 100 bis 110° gewonnen. Nach beendigter Reaktion wird die Mischung mit Wasser aufgenommen und aus der filtrirten Lösung durch Alkali das Naphtochinaldin abgeschieden, welches mittelst salpetriger Säure gereinigt wird. Die Base ist eine schwere Flüssigkeit von einem an Chinaldin erinnernden Geruch, welche über 300° siedet.

Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_{14}H_{11}N$	Gefunden
N	7.26	7.18 pCt.

Das Chlorhydrat, Nitrat und Sulfat sind im Wasser leicht löslich, die Lösungen zeigen in starker Verdünnung blaue Fluorescenz.

Das Platinsalz, $(C_{14}H_{11}N, HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, krystallisirt aus heissem Wasser in concentrischen Nadeln und verliert bei 100° zwei Moleküle Krystallwasser.

	Berechnet für $(C_{14}H_{11}N, HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$	Gefunden
H_2O	4.32	4.24 pCt.
Pt	23.39	23.00 »

Das Chromat, $(C_{14}H_{11}N)_2Cr_2O_7H_2$, krystallisirt aus viel heissem Wasser in gelben Krystallen; beim Erhitzen auf 100° erleidet es eine theilweise Zersetzung.

	Berechnet	Gefunden
Cr_2O_3	25.29	25.85 pCt.

β-Naphtochinaldin, $C_{10}H_6 \left\langle \begin{array}{l} \overset{\beta}{N} = C.CH_3 \\ \quad\quad\quad | \\ CH = CH \end{array} \right.$,

wird auf gleiche Weise wie die isomere Verbindung aus β-Naphtylamin gewonnen. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in grossen, farblosen Nadeln, schmilzt bei 82° und siedet unzersetzt über 300°. Wasser löst es wenig, leicht dagegen Alkohol und Aether.

Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_{14}H_{11}N$	Gefunden	
C	87.04	86.87	— pCt.
H	5.70	5.60	— »
N	7.26	—	7.16 »

Das Platinsalz, $(C_{14}H_{11}N, HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, gelbe, schwer lösliche Nadeln darstellend, verliert bei 100° 2 Molekül Krystallwasser.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	4.32	4.17 pCt.
Pt	23.39	23.20 »

Das Chromat, $(C_{14}H_{11}N)_2Cr_2O_7H_2$, welches kleine gelbe, auch in heissem Wasser schwer lösliche Nadeln bildet, wird bei 100° theilweise zersetzt.

	Berechnet	Gefunden
Cr_2O_3	25.29	25.54 pCt.

Hrn. Dr. Rinkelin, welcher uns bei diesen Untersuchungen auf das erfolgreichste unterstützte, sind wir zu bestem Danke verpflichtet.

---

407. O. Doebner und W. v. Miller: Ueber die Homologen des Chinaldins.

(Vorgetragen in der Sitzung am 14. Juli von Hrn. Doebner.)

In einer unserer letzten Mittheilungen[1]) haben wir Versuche angedeutet, die dem Chinaldin homologen Alkylchinoline durch Einwirkung der dem Acetaldehyd homologen Aldehyde auf Anilin darzustellen. Diese damals noch unvollendeten Versuche sind inzwischen in grösserem Umfang ausgeführt worden. Es war bei denselben von Anfang an der in der citirten Abhandlung bereits entwickelte Gedanke für uns leitend, dass für die Erzeugung von Alkylchinolinen, welche Alkylgruppen im Pyridinrest des Chinolins enthalten, die vorhergehende Bildung von Alkylacroleinen die nothwendige Vorbedingung sei. Im Sinne dieser Auffassung wurde bereits die Synthese des Phenylchinolins aus Zimmtaldehyd (Phenylacrolein) analog der Bildung des Methylchinolins (Chinaldins) aus Methylacrolein bewirkt. Die Zahl der Aldehyde der Acroleinreihe ist bekanntlich eine sehr beschränkte. Bis vor kurzem berichtete die Litteratur ausser vom Acrolein selbst und dem Crotonaldehyd nur noch von einem wenig bekannten, aus Isovaleraldehyd gewonnenen Aldehyd dieser Reihe, $C_{10}H_{18}O$[2]). Erst in neuester Zeit gelang es Lieben und Zeisel[3]), unter Anwendung des Natriumacetats als Condensationsmittel, analog der Umwandlung des Acetaldehyds in Methylacrolein aus dem Propionaldehyd ein Aethylmethylacrolein darzustellen und damit die Aussicht auf die Entdeckung noch weiterer

---

[1]) Diese Berichte XVI, 1664.
[2]) F. Gäss und C. Hell, diese Berichte VIII, 371.
[3]) Lieben und Zeisel, diese Berichte XVI, 786.

Aldehyde dieser Reihe zu eröffnen. Den heutigen theoretischen Anschauungen zufolge werden nur diejenigen Homologen des Acetaldehyds sich zu Alkylacroleinen condensiren können, welche die Atomgruppe, i.
$R.CH_2.CHO$, d. h. die Aldehydgruppe in Verbindung mit dem Radical eines primären Alkohols, $R.CH_2$, enthalten, da nur solche Aldehyde der in der Gleichung:

$$R.CH_2.CH\boxed{O} + RC\boxed{H_2}.CHO = RCH_2CH = CR.CHO + H_2O$$

ausgedrückten Reaktion fähig sind. Es war mithin wahrscheinlich, dass nur Aldehyde von der angedeuteten Constitution Chinaldinbasen liefern würden. Es hat sich nun ergeben, dass auch diejenigen Aldehyde dieser Art, welche seither noch nicht zu Alkylacroleinen condensirt werden konnten, Chinaldinbasen erzeugen. In der That gelingt nach den bisherigen Versuchen die Chinaldincondensation bei allen Homologen des Acetaldehyds mit primärem Alkoholradical, während die Aldehyde mit secundärem Alkoholradical, z. B. Isobutylaldehyd, keine Chinaldinbase liefern, sondern in anderer Richtung wirken. Es wurden Chinaldinbasen aus folgenden Aldehyden gewonnen:

Propionaldehyd — normalem Butylaldehyd — Isovaleraldehyd — Oenanthaldehyd.

Das angewandte Verfahren ist durchaus dem für die Darstellung des Chinaldins von uns zuletzt beschriebenen[1]) entsprechend, welches darin besteht, dass der betreffende Aldehyd mit einem Gemisch von Anilin und roher concentrirter Salzsäure erwärmt wird.

Die Wechselwirkung der Aldehyde mit dem Anilin erfolgt stets nach derselben Regel wie beim Acetaldehyd, indem zwei Moleküle des Aldehyds mit einem Molekül Anilin unter Abspaltung von zwei Molekülen Wasser und einem Molekül Wasserstoff reagiren:

$$2C_2H_4O + C_6H_7N = C_{10}H_9N + 2H_2O + H_2,$$
(Acetaldehyd)

$$2C_3H_6O + C_6H_7N = C_{12}H_{13}N + 2H_2O + H_2,$$
(Propionaldehyd)

$$2C_4H_8O + C_6H_7N = C_{14}H_{17}N + 2H_2O + H_2,$$
(norm. Butylaldehyd)

$$2C_5H_{10}O + C_6H_7N = C_{16}H_{21}N + 2H_2O + H_2,$$
(Isovaleraldehyd)

$$2C_7H_{14}O + C_6H_7N = C_{20}H_{29}N + 2H_2O + H_2.$$
(Oenanthaldehyd)

Die Versuche, über welche nachstehend im Einzelnen berichtet wird, sind unter theilweiser Mitwirkung der HHrn. Kugler und Spady vom Laboratorium der technischen Hochschule zu München ausgeführt.

---

[1]) Diese Berichte XVI, 2465.

Propionaldehyd und Anilin.

Versuche von F. H. Kugler.

Anilin (ein Molekül) wird in der doppelten Gewichtsmenge concentrirter Salzsäure gelöst und unter Abkühlung allmählich Propionaldehyd (zwei Moleküle) zugegeben. Die Mischung wird etwa drei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, aus der wässrigen Lösung des Reaktionsproduktes die rohe Base durch Kalilauge gefällt, mit Aether extrahirt und das nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibende Oel der fraktionirten Destillation unterworfen. Zunächst destillirt in nicht unerheblicher Menge eine anilinhaltige Fraktion zwischen 200 und 230°, sodann die Hauptmenge zwischen 260 und 280°, endlich noch über 300° ein dicköliger, basischer Körper in geringer Menge. Aus der bei 260—280° siedenden Fraktion, welche beim Abkühlen grossentheils erstarrt, wird durch Abpressen und Krystallisiren aus Aether die neue Base isolirt. Dieselbe schmilzt bei 56°, siedet unzersetzt bei 268—269° (Bar. 711 mm) und besitzt den charakteristischen Chinaldingeruch. In Wasser ist sie ziemlich schwer löslich, leicht hingegen in Alkohol, Benzol und Aether, aus letzterem krystallisirt sie in grossen, schön ausgebildeten Prismen, welche nach den Messungen des Hrn. Prof. Haushofer dem monoklinen System angehören. Die Base hat der Analyse zufolge die Zusammensetzung $C_{12}H_{13}N$.

	Berechnet für $C_{12}H_{13}N$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	84.21	84.15	—	pCt.
H	7.61	7.82	—	»
N	8.18	—	8.35	»

Mit den Mineralsäuren bildet die Base in Wasser äusserst leicht lösliche Salze, die indess aus diesem Lösungsmittel nur unvollkommen krystallisiren. Aus Alkohol dagegen krystallisiren das Sulfat und Chlorhydrat in kleinen farblosen Prismen. Schwer löslich sind das Platinsalz, Pikrat und Chromat.

Das Platinsalz, $(C_{12}H_{13}N, HCl)_2 + PtCl_4$, krystallisirt aus heissem Wasser in hellgelben feinen Nadeln; durch langsame Verdunstung erhält man schöne, klinorhombische Zwillingskrystalle.

	Berechnet für $(C_{12}H_{13}N, HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	25.88	25.69 pCt.

Das pikrinsaure Salz, $C_{12}H_{13}N + C_6H_3N_3O_7$, scheidet sich aus der heissen, wässerigen Lösung in gelben Krystallen aus.

	Ber. für $C_{18}H_{16}N_4O_7$	Gefunden
C	54.00	53.92 pCt.
H	4.00	4.01 »

Ihre Zugehörigkeit zur Chinolinreihe zeigt auch diese Base durch die Bildung eines beständigen sauren chromsauren Salzes.

Das Chromat, $(C_{12}H_{13}N)_2Cr_2O_7H_2$, krystallisirt aus heissem Wasser beim Erkalten in gelbbraunen kleinen Prismen.

	Berechnet	Gefunden
Cr_2O_3	27.27	27.24 pCt.

Besonders schön krystallisirende Verbindungen bildet die Base mit Alkyljodiden.

Das Jodmethylat, $C_{12}H_{13}N, CH_3J$, wird durch Erwärmen der Base mit Jodmethyl (gleiche Moleküle) auf dem Wasserbad gewonnen. Es ist in heissem Wasser sowie in heissem Alkohol sehr leicht löslich und krystallisirt daraus in citronengelben Nadeln; in Aether ist es unlöslich; bei 196° schmilzt es unter theilweiser Zersetzung. Die Jodbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
Jod	40.48	40.70 pCt.

Oxydation der Base.

Die Oxydation der Base wird in gleicher Weise wie diejenige des Chinaldins zu Chinaldinsäure[1]) mittelst Chromsäure in schwefelsaurer Lösung ausgeführt.

Es entsteht eine bei 140° schmelzende Säure, welche aus heissem Wasser in farblosen Krystallen sich ausscheidet und deren Analyse die der Formel $C_{11}H_9NO_2$ entsprechenden Zahlen ergab.

	Berechnet für $C_{11}H_9NO_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	70.59	70.64	—	pCt.
H	4.81	4.93	—	»
N	7.48	—	7.58	»

Die Analyse des schwer löslichen Kupfersalzes ergab:

	Ber. für $(C_{11}H_8NO_2)_2Cu$	Gefunden
Cu	14.56	14.91 pCt.

Die Entstehung der Säure ist zu erklären durch die Oxydation einer Aethylgruppe der Base zur Carboxylgruppe, entsprechend der Gleichung:

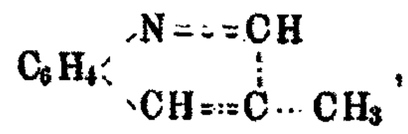
$$(C_{10}H_8N)(C_2H_5) + 5O = (C_{10}H_8N)COOH + H_2O + CO_2.$$

Beim Erhitzen mit Natronkalk liefert die Säure ein Methylchinolin, $C_{10}H_9N$, welches bei etwa 250°, also höher als Chinaldin siedet und dessen Platinsalz von dem Platinsalz des Chinaldins deutlich verschieden ist. Dasselbe krystallisirt in orangegelben Nadeln von der Zusammensetzung $(C_{10}H_9N, HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
Pt	26.59	26.72	—	pCt.
H_2O	4.92	—	5.1	»

[1]) Diese Berichte XVI, 2472.

Es liegt hier jedenfalls das β-Methylchinolin,



vor [1]). Die Säure muss mithin als eine Methylchinolincarbonsäure und die Base, aus welcher sie entsteht, als ein Aethylmethylchinolin aufgefasst werden. Da die Bildung der Base aus Propionaldehyd durchaus analog derjenigen des Chinaldins aus Acetaldehyd verläuft, so ist es, wie bereits früher erörtert wurde, ausserordentlich wahrscheinlich, dass als Zwischenprodukt zunächst das dem Crotonaldehyd, $\begin{array}{c} CH\cdots CH_3 \\ \| \\ HCO\cdots CH \end{array}$, analoge Aethylmethylacroleïn, $\begin{array}{c} CH\cdots CH_2\cdots CH_3 \\ \| \\ HCO.C\cdots CH_2 \end{array}$, von Lieben und Zeisel entsteht, und dass letzteres mit Anilin sich zu α-Aethyl-β-methylchinolin, $C_6H_4\left\langle\begin{array}{c} N\cdots C.CH_2CH_3 \\ | \\ CH\cdots C.CH_3 \end{array}\right.$, verbindet, in welchem die Aethylgruppe dieselbe Stellung einnehmen muss, wie die Methylgruppe im Chinaldin, $C_6H_4\left\langle\begin{array}{c} N\cdots C.CH_3 \\ | \\ CH\cdots CH \end{array}\right.$, nämlich die α-Stellung, während die Methylgruppe in die β-Stellung eintritt. Die durch die Oxydation der Aethylgruppe aus der Base entstehende Methylchinolincarbonsäure erhält mithin die Formel $C_6H_4\left\langle\begin{array}{c} N\cdots C\cdots COOH \\ | \\ CH\cdots C\cdots CH_3 \end{array}\right.$ und muss durch Abspaltung von Kohlensäure β-Methylchinolin liefern.

Hydrobase.

Die Reduktion des Aethylmethylchinolins erfolgt weniger leicht als die des Chinaldins. Erst nach zwölfstündigem Erhitzen der Base mit der vierfachen Menge Salzsäure und überschüssigem Zinn war die Reduktion beendet. Die Isolirung der Hydrobase erfolgt nach der gewöhnlichen Methode. Sie stellt eine bei 260—262° C. (Bar. 718 mm) siedende, farblose, angenehm riechende Flüssigkeit dar und zeigt, wie das Hydrochinaldin, die charakteristische Rothfärbung mit Eisenchlorid;

[1]) β-Methylchinolin ist (vgl. C. Riedel, diese Berichte XVI, 1610) wahrscheinlich identisch mit Lepidin aus Cinchonin, dessen Platinsalz nach Hoogewerff und van Dorp (diese Berichte XIII, 1639) ebenfalls mit zwei Molekülen Wasser krystallisirt, dessen Siedepunkt von diesen Forschern allerdings etwas höher gefunden wurde.

mit salpetriger Säure verbindet sie sich zu einem gelbrothen Nitrosokörper. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{12}H_{17}N$.

	Ber. für $C_{12}H_{17}N$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	82.28	82.47	—	pCt.
H	9.72	10.05	—	»
N	8.00	—	8.12	»

Das Platinsalz der Hydrobase ist ein hellgelber krystallinischer Niederschlag. Prägnant unterscheidet sich die Hydrobase vom Aethylmethylchinolin durch die Schwerlöslichkeit ihres Chlorhydrats, welches aus heissem Wasser in concentrisch gruppirten farblosen Nädelchen krystallisirt. Diese Verschiedenheit lässt sich zweckmässig zur Trennung der beiden Basen benutzen.

Als Nebenprodukte bei der Darstellung des Aethylmethylchinolins aus Propionaldehyd treten neben unverändertem Anilin in Folge der reducirenden Wirkung des bei der Reaktion gebildeten Wasserstoffs genau die analogen Produkte wie bei der Darstellung des Chinaldins auf, nämlich: Monopropylanilin und die vorstehend beschriebene Hydrobase des Aethylmethylchinolins. Dieselben wurden durch die fraktionirte Destillation der Rohbase isolirt. Das Monopropylanilin, $C_6H_5NHC_3H_7$, ist eine bei 214—216° siedende Flüssigkeit, welche bei Einwirkung salpetriger Säure eine krystallinische Nitrosoverbindung liefert und deren Platinsalz lange, radial angeordnete Prismen darstellt. Die Analyse der Base ergab:

	Ber. für $C_9H_{13}N$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	80.00	80.00	—	pCt.
H	9.63	10.01	—	»
N	10.37	—	10.56	»

In geringerer Menge entsteht das andere Nebenprodukt, die Hydrobase des Aethylmethylchinolins (Siedepunkt 260—262°), deren Identität mit der durch direkte Reduktion erhaltenen Hydrobase constatirt wurde. Die Isolirung derselben erfolgte mittelst ihres schwer löslichen Chlorhydrats. In erheblicher Quantität tritt diese Hydrobase auf, wenn der Versuch so geleitet wird, dass zu dem Gemisch von Anilin und Propylaldehyd die Salzsäure allmählich zugesetzt wird.

Nachdem die Base aus Propionaldehyd durch das Ergebniss ihrer Oxydation unzweifelhaft als Aethylmethylchinolin erwiesen ist, müssen auch die im Folgenden beschriebenen, aus den homologen Aldehyden dargestellten Basen als Dialkylchinoline betrachtet und dem entsprechend bezeichnet werden.

Normalbutylaldehyd und Anilin

liefern bei Einwirkung concentrirter Salzsäure nach dem beschriebenen Verfahren eine ölige Base vom Siedepunkt 290°, welche ein gut krystallisirendes Pikrat liefert, und deren Analyse, obwohl der Schärfe entbehrend, keinen Zweifel darüber lässt, dass dieselbe ein Propyläthylchinolin, $C_{14}H_{17}N$, ist. Ueber die Eigenschaften dieser Base, welche von Hrn. Kahn auf unsere Veranlassung untersucht wird, soll bei einer späteren Gelegenheit berichtet werden.

Isovaleraldehyd und Anilin.

Versuche von J. Spady.

Isovaleraldehyd, $(CH_3)_2CH.CH_2.CHO$, (Sdp. 92.5°), giebt bei der Wechselwirkung mit Anilin und Salzsäure ein Butylpropylchinolin, $C_{16}H_{21}N$. Die Base ist ein hellgelbes Oel von einem chinaldinähnlichen Geruch, welches bei 293—294° siedet. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Ber. für $C_{16}H_{21}N$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	84.58	84.01	—	pCt.
H	9.25	9.85	—	»
N	6.17	—	6.66	»

Die Base bildet gut krystallisirende Salze. Das Nitrat ist in kaltem Wasser fast unlöslich und hat die Eigenschaft, aus seinen Lösungen als Oel sich abzuscheiden und erst allmählich krystallinisch zu erstarren. Das in Wasser leicht lösliche Chlorhydrat krystallisirt in schiefwinkligen, farblosen Platten. Das ebenfalls leicht lösliche Sulfat wird durch Verdunsten seiner Lösung über Schwefelsäure in Krystallen des klinorhombischen Systems erhalten.

Das Platinsalz, $(C_{16}H_{21}N, HCl)_2PtCl_4$, bildet gelbe, schwer lösliche Nadeln.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	44.48	44.23	—	pCt.
H	5.10	5.73	—	»
Pt	22.53	—	22.64	»

Das pikrinsaure Salz, $C_{16}H_{21}N + C_6H_3N_3O_7$, stellt grosse gelbe Blätter dar.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	57.89	57.22	—	pCt.
H	5.27	5.70	—	»
N	12.30	—	12.25	»

Oenanthaldehyd und Anilin.

Auch der dem Ricinusöl entstammende Aldehyd, das Oenanthol, welches nach den Untersuchungen von Grimshaw und Schorlemmer[1]) der Aldehyd des normalen Heptylalkohols ist, liefert eine wohlcharakterisirte Base der Chinaldinreihe, ein Hexylamylchinolin.

Zur Darstellung der Base wurden Anilin (20 g), concentrirte Salzsäure (60 g) und Oenanthol (75 g) zwei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Es bildet sich eine oben aufschwimmende Oelschicht, welche die neue Base enthält, und eine untere Schicht von Salzsäure, welche unverändertes Anilin gelöst enthält. Nachdem letztere entfernt ist, wird das Oel durch Einleiten von Wasserdampf von Oenanthol befreit. Der Rückstand wird mit Kalilauge übersättigt und mit Aether extrahirt. Letzterer nimmt ein Oel auf, welches, der Fraktionirung unterworfen, ein von 250° bis über 360° siedendes Destillat liefert. Dasselbe löst sich nicht in verdünnten Säuren, zeigt mithin nur schwach basische Eigenschaften. Die Isolirung der reinen Base gelingt mittelst ihres pikrinsauren Salzes, welches auf Zusatz einer alkoholischen Pikrinsäurelösung zur alkoholischen Lösung der Rohbase in schönen, gelben Nadeln gefällt wird, und aus welchem man die Base durch Ammoniak in Freiheit setzt.

Das Hexylamylchinolin, $C_{20}H_{29}N$, ist ein farbloses, zwischen 320 und 360° unzersetzt siedendes Oel von einem schwach an Oenanthol erinnernden Geruch. Bei − 15° wird es dickflüssig, aber nicht fest. Die Analyse bestätigt die angegebene Zusammensetzung.

	Berechnet für $C_{20}H_{29}N$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	84.81	84.50	— pCt.
H	10.24	10.34	— »
N	4.95	—	5.20 »

Das Hexylamylchinolin besitzt zwar noch unverkennbar die charakteristischen Kennzeichen der Chinolinbasen, indess, entsprechend der grösseren Complication der Zusammensetzung, nur noch schwach ausgeprägt. Es hat nur noch geringe Neigung, sich mit Säuren zu Salzen zu verbinden. In concentrirter Schwefelsäure und concentrirter Salpetersäure löst es sich auf, nicht aber in concentrirter Salzsäure; aus jenen Lösungen wird indess schon durch Wasser die Base als Oel abgeschieden. Das schwefelsaure Salz scheidet sich aus alkoholischer Lösung in Nadeln oder warzenförmigen Krystallen aus.

Das pikrinsaure Salz, $C_{20}H_{29}N + C_6H_3N_3O_7$, bildet gelbe, in Wasser und kaltem Alkohol schwer lösliche Nadeln.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 170, 148.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	60.94	60.95	—	pCt.
H	6.25	0.48	—	»
N	10.94	—	11.18	»

Das Platinsalz, $(C_{20}H_{29}N, HCl)_2PtCl_4$, wird aus der salzsauren alkoholischen Lösung der Base durch Platinchlorid in grossen, gelben Blättern gefällt. Ein Ueberschuss von Platinchlorid wirkt oxydirend auf die Base ein.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	49.21	49.38	—	pCt.
H	6.15	6.36	—	»
Pt	19.94	—	20.06	»

Als Nebenprodukt der Oenantholbase entsteht wie bei der Darstellung der übrigen Chinaldinbasen ebenfalls die zugehörige Hydrobase, welche in der vom schwer löslichen Pikrat getrennten Mutterlauge sich befindet und daraus durch Fällen mit Ammoniak und Ausziehen mit Aether gewonnen werden kann. Die zwischen 270° und 310° siedende Fraktion gab bei der Analyse Zahlen, welche deutlich für die Tetrahydrobase, $C_{20}H_{33}N$, sprechen.

	Berechnet für $C_{20}H_{33}N$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	83.62	83.17	—	pCt.
H	11.50	11.97	—	»
N	4.88	5.25	—	»

Diese Hydrobase bildet kein krystallinisches Pikrat und auch kein Platinsalz. Salpetrige Säure scheidet aus ihren Lösungen ein gelbes Oel, vermuthlich eine Nitrosoverbindung, ab.

Die beschriebenen Basen zeigen eine so ausgesprochene Uebereinstimmung in ihrem chemischen Verhalten, dass ihnen zweifellos eine analoge Constitution zugeschrieben werden muss. Die früher entwickelte und experimentell begründete Auffassung der Constitution des Chinaldins und Aethylmethylchinolins muss daher auf diese ganze Gruppe von Basen ausgedehnt werden. Nach dieser Anschauung wird die Zusammensetzung derselben durch die allgemeine Formel

$$C_6H_4\begin{cases} N = C.CH_2R \\ \quad\quad | \\ CH = C.R \end{cases}$$

wiedergegeben. Das einheitliche Gesetz, nach welchem der Aufbau der Alkylchinoline aus den Aldehyden erfolgt, tritt sehr klar in der folgenden Zusammenstellung hervor.

Die nachstehende Tabelle giebt die aufgelösten Formeln: 1) der bisher der Reaktion unterworfenen, dem Acetaldehyd homologen Aldehyde; 2) der hypothetischen durch Condensation der letzteren zunächst entstehenden Alkylacroleïne; 3) der resultirenden Chinaldinbasen.

I.	II.	III.
$HCO.CH_3$	$CH.CH_3$ ‖ $HCO.CH$	C_6H_4 ⟨ $N=CCH_3$; $CH=CH$
Acetaldehyd,	Methylacroleïn,	α-Methylchinolin (Chinaldin),
$HCO.CH_2.CH_3$	$CH.C_2H_5$ ‖ $HCO.C.CH_3$	C_6H_4 ⟨ $N=C.C_2H_5$; $CH=C.CH_3$
Propionaldehyd,	Aethylmethylacroleïn,	α-Aethyl-β-Methylchinolin,
$HCO.CH_2.C_2H_5$	CHC_3H_7 ‖ $HCO.C.C_2H_5$	C_6H_4 ⟨ $N=C.C_3H_7$; $CH=C.C_2H_5$
norm. Butylaldehyd,	Propyläthylacroleïn	α-Propyl-β-Aethylchinolin,
$HCO.CH_2.C_3H_7$	CHC_4H_9 ‖ $HCOC.C_3H_7$	C_6H_4 ⟨ $N=CC_4H_9$; $CH=C.C_3H_7$
Isovaleraldehyd,	Butylpropylacroleïn,	α-Butyl-β-Propylchinolin,
$HCO.CH_2.C_5H_{11}$	$CH.C_6H_{13}$ ‖ $HCO.C.C_5H_{11}$	C_6H_4 ⟨ $N=C.C_6H_{13}$; $CH=C.C_5H_{11}$
Oenanthaldehyd,	Hexylamylacroleïn,	α-Hexyl-β-Amylchinolin,
—	CHC_6H_5 ‖ $HCOCH$	C_6H_4 ⟨ $N=C.C_6H_5$; $CH=CH$
	Phenylacroleïn (Zimmtaldehyd),	α-Phenylchinolin.

Mit der Fortsetzung der mitgetheilten Versuche, und der Ausdehnung dieser Reaktionen auf andere Amine, sind wir beschäftigt.

Berichtigungen:

Jahrg. XVII,	No. 4,	S. 440,	Z. 1	v. o.	lies:	»O. Fischer und C. A. Wittmack« statt »O. Fischer und C. A. Willmack«.
»	»	» 8,	» 1148,	» 16	v. u.	lies: »Jod« statt »Gold«.
»	»	» 8,	» 1148,	» 9	v. u.	lies: »Os« statt »Tl«.
»	»	» 8,	» 1148,	» 8	v. u.	lies: »Hg« statt »Pb«.
»	»	» 8,	» 1148,	» 7	v. u.	lies: »Tl« statt »Th«.
»	»	» 8,	» 1148,	» 6	v. u.	lies: »Pb« statt »Hg«.
»	»	» 8,	» 1148,	» 4	v. u.	lies: »Th« statt »Os«.
»	»	» 11,	» 1504,	» 3	v. o.	lies: »unverdünnten« statt »verdünnten«.
»	»	» 11,	» 1505,	» 22	v. o.	lies: »Brühen« statt »Brüchen«.

Nächste Sitzung: Montag, 28. Juli 1884 im Saale der Bauakademie am Schinkelplatz.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr. 45/46.

Sitzung vom 28. Juli 1884.

Vorsitzender: Hr. H. Landolt, Vice-Präsident.

Der Vorsitzende bedauert, der Gesellschaft schon wieder den Verlust zweier Mitglieder anzeigen zu müssen, nämlich des Hrn. Prof. Dr. E. Carstanjen in Leipzig und des Hrn. Dr. L. Lichtenstein, Assistenten der landwirthschaftlichen Versuchsstation in Bernburg. — Die Anwesenden erheben sich zu Ehren der Verstorbenen von ihren Sitzen.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Dr. Max Lassberg, Berlin;
Dr. R. Kayser, Nürnberg;
Gustav Niederist, Wien;
Wilh. Löw, München;
Georg Walz, Rudolf Theuer, } Heidelberg;
Dr. Max Landau, Lodź;
Hugo Münzer, Salo Gabriel, } Breslau;
Joseph Langer, Zürich;
Anton Roder, München;
Dr. R. Hoch, Dr. Carlo Mylius, N. Dobreff, H. Oelsnitz, } Genf;
A. Spiess, Zürich;

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Martin Schöpff, Klosterstr. 87, O. Schulz, Körnerstr. 18, } Berlin (durch Ferd. Tiemann u. J. Biedermann);
Hugo Liepmann, Friedrichstrasse 104, Berlin (durch W. Will und P. Ehestädt);

Dr. E. Bosshard, Assistent, Zürich, Seefeldstr. 72 (durch E. A. Grete und E. Schulze);
Max Seidel, Liebigstr. 29, Leipzig (durch E. Mennel und E. Beckmann);
Carl Bauer,
Th. Muchall,
Max Erler,
Burkhard Happ,
Max Häbler,
Ernst Trainer,
G. v. Roehl,
Carl Andrée,
Oswald John,
Ernst Huetlin,
Dr. Hugo Schweitzer,
} chem. Univers.-Labor. Freiburg i./B. (durch A. Claus und C. Willgerodt);
Paul Kulisch, Wolmirsleben b. Magdeburg (durch H. Landolt und E. Börnstein);
Petro Fernandez y Chávarri, Königin-Augustastr. 14, Berlin (durch R. Finkener und C. Baerwald).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

85. Naturen, Jahrg. 1884, No. 7.
92. Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen, Jahrg. 8, No. 10.
1660. American institute of mining engineers. Sep.-Abdr.
1661. Baumert, Georg. Untersuchungen über den flüssigen Theil der Alkaloïde aus Lupinus luteus. Sep.-Abdr.
1662. Böttcher, Willy. Ueber Umlagerungen in der Orthoreihe der Biderivate des Benzols. Inaug.-Diss. Berlin (1884).
1663. Homolka, Benno. Ueber das Chinisatin. Inaug.-Diss. (Erlangen). München 1884.

Der Vorsitzende: H. Landolt.

Der Schriftführer: i. V. O. Doebner.

Mittheilungen.

408. C. Scheibler: Untersuchungen über die Glutaminsäure.

[Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 23. Juni 1884.]
(Eingegangen am 25. Juli.)

Im Jahre 1866 zeigte ich[1]), dass die Melassen der Rübenzuckerfabriken Asparaginsäure $C_4H_7NO_4$ enthalten und bald darauf[2]) gelang es mir auch die nächst höhere homologe Säure $C_5H_9NO_4$, welche durch Ritthausen den Namen Glutaminsäure erhalten hat, in demselben Material aufzufinden.

In letzterer Zeit hatte ich Gelegenheit etwas grössere Mengen von Glutaminsäure aus nach dem Strontiumverfahren entzuckerter Melasse zu gewinnen, wodurch ich in den Stand gesetzt war die optischen Eigenschaften derselben, deren Kenntniss für Zuckerindustrielle von besonderer Wichtigkeit ist, etwas genauer zu erforschen, als es bisher geschehen war.

Bei der Möglichkeit zahlreicher isomerer Säuren von der Formel $C_5H_9NO_4$ schien es mir zunächst nicht unwichtig festzustellen, ob die Säure aus Melasse mit der Glutaminsäure Ritthausen's, welche derselbe aus andern Materialien erhalten hat, identisch ist oder nicht. Da insbesondere die Säure aus Melasse krystallographisch noch nicht untersucht war, so sandte ich Hrn. Prof. P. Groth in München Krystalle derselben, sowie Krystalle der salzsauren Verbindung der Glutaminsäure $HCl.C_5H_9NO_4$, unter Beifügung von schönen Glutaminsäurekrystallen, welche ich der Güte des Hrn. Ritthausen verdankte, mit der Bitte zu, diese Präparate einer vergleichenden krystallographischen Untersuchung zu unterwerfen.

Hr. Groth sandte mir nun den nachstehenden Bericht über von Hrn. Dr. K. Oebbeke in seinem Laboratorium ausgeführte Messungen. Derselbe lautet wörtlich:

»Die ältesten Bestimmungen über Glutaminsäure wurden von Werther (Journ. f. prakt. Chem. 99, 7.) an Krystallen ausgeführt, welche Ritthausen aus Kleberproteïnstoffen und dem Conglutin der Lupinen und Mandeln erhalten hatte. Er beschreibt sie als sehr verzerrte Rhombenoktaëder mit der geraden Endfläche.

Später wurden ebenfalls von Ritthausen dargestellte Krystalle, von vorzugsweise tetraëdrischem Habitus, durch G. vom Rath (Journ. f. prakt. Chem. 107, 232—239) untersucht, der vorzugsweise rhombische Sphenoide, zuweilen in Combination mit der Längsfläche, fand.

[1]) Zeitschrift des Vereins für die Rübenzucker-Industrie im Zollverein, Jahrgang 1866, Seite 225.

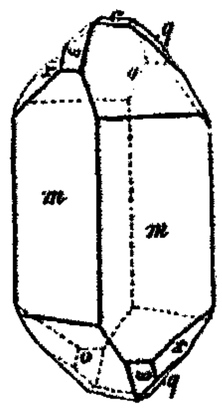
[2]) Diese Berichte II, 296.

Die von ihm gewählte Stellung ist eine andere als die von Werther gewählte.

Durch Untersuchung desjenigen von Hrn. Prof. Ritthausen erhaltenen Materials, von welchem vom Rath die Krystalle zu seinen Messungen hatte, ergab sich, dass bei diesen Krystallen, in die Werther'sche Stellung gebracht, die Längsfläche als Basis zu nehmen ist. Die Flächen des rechten Sphenoids sind dann die herrschenden.

Die von Scheibler aus Rübenmelasse dargestellten Krystalle erlaubten eine genauere Untersuchung. In folgender Beschreibung wurden unter Zugrundelegung der Werther'schen Stellung die beiden älteren Bestimmungen mit der entsprechenden Rektification aufgenommen.

Fig. 1.



Rhombisch sphenoïdisch hemiëdrisch:

$a : b : c = 0.6868 : 1 : 0.8548.$

Beobachtete Formen: $m = (110) \infty P$,

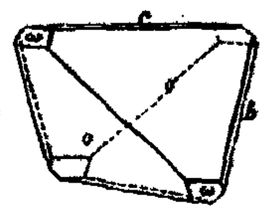
$o = \varkappa(111) + \frac{P}{2}$, $\omega = \varkappa(1\bar{1}1) - \frac{P}{2}$, $c = (001)\, o\, P$,

$b = (010) \infty P \breve{\infty}$, $x = \varkappa(1\bar{2}1) - \frac{2P2}{2}$, $q = (011)\, P \breve{\infty}$.

Combinationen der Scheibler'schen Darstellung: *m* vorherrschend, am Ende *o*, untergeordnet *ω*, *x* (stets gerundet und matt), *q*, endlich *c* sehr schmal. (Fig. 1.)

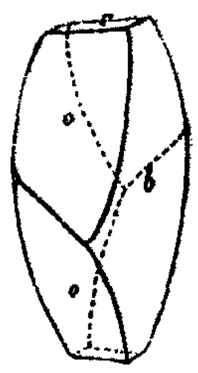
2. Der älteren Darstellung von Ritthausen, dreierlei Habitus:

Fig. 2.



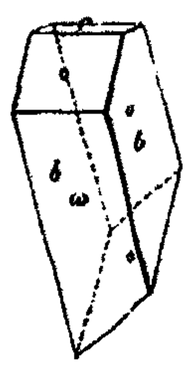
a) *o* herrschend, zuweilen allein, untergeordnet *c*, *ω* und eine Rundung der Seitenkanten hervorgebracht durch die Fläche *b*. (Fig. 2.)

Fig. 3.



b) die glänzende aber stark gerundete Fläche *b* herrscht vor; zwischen a) und b) finden sich alle möglichen Uebergänge. (Fig. 3.)

Fig. 4.



c) Eigenthümlich prismatische Form gebildet von 010, $0\bar{1}0$, beide gerundet und dadurch leicht von anderen Flächen zu unterscheiden, ferner: $11\bar{1}$, $\bar{1}\bar{1}1$, 111, $\bar{1}1\bar{1}$, 001. (Fig. 4.)

	Oebbeke		Werther		vom Rath
	Gemessen	Berechnet	Gemessen	Berechnet	Gemessen
o (111) : m (110)	*33° 31′	—	—	—	—
o (111) : ω (1$\bar{1}$1)	56° 26′	56° 20′	56° 14′	—	55° 53′
ω (1$\bar{1}$1) : o ($\bar{1}\bar{1}$1)	86° 38′	86° 50′	86° 40′	86° 42′	87° 8′
ω (1$\bar{1}$1) : x (1$\bar{2}$1)	18° 56′	18° 45′	—	—	—
m (110) : m ($\bar{1}$10)	*111° 2′	—	—	—	—
o (111) : q (011)	43° 22′	43° 25′	—	—	—
m (1$\bar{1}$0) : x (1$\bar{2}$1)	31° 43′	31° 46′	—	—	—
x (1$\bar{2}$1) : q (0$\bar{1}$1)	36° 52′	37° 28′	—	—	—

Die Spaltbarkeit ist ziemlich vollkommen nach der Basis.

Die Ebene der optischen Axen ist das Brachypinakoïd und die Brachydiagonale erste Mittellinie.

Der scheinbare Axenwinkel beträgt im Mittel für:

grün = 66° 57′
gelb = 66° 35′
roth = 65° 48′ (approx.).

Anschliessend an den vorstehenden Bericht des Hrn. Oebbeke theilte mir Hr. Groth nun noch mit, dass die Messungen an der Salzsäureverbindung der Glutaminsäure aus Melasse genau dieselben Werthe ergeben hätten, welche Hr. Dr. F. Becke [1]) für diese Verbindung der Glutaminsäure aus Eiweissstoffen u. dergl. gefunden habe, so dass kein Zweifel über die Identität der aus Melasse gewonnenen Glutaminsäure mit der von Ritthausen dargestellten Säure bestehen könne. Da über das Drehungsvermögen der Glutaminsäure nur sehr ungenügende Bestimmungen vorliegen, die Kenntniss dieses Drehungsvermögens aber für die Beurtheilung der optischen Zuckerbestimmung in den Melassen von Werth ist, so habe ich einige hierhergehörige Untersuchungen angestellt.

1. Eine wässerige Lösung, welche in 100 ccm 2 g Glutaminsäure enthielt, zeigte bei 21° C. ein specifisches Gewicht von 1.0070 und bei derselben Temperatur in einem 220 mm langen Beobachtungsrohr eine Drehung von 1.3 Graden rechts am Soleil-Scheibler'schen Polarisations-Instrument. Hieraus berechnet sich:

$$[\alpha]_j = +11.6 \text{ oder } [\alpha]_D = +10.2.$$

---

[1]) S. Zeitschr. f. Krystallogr. u. Min. 5, 366.

2. Trotzdem die Glutaminsäure bei gewöhnlicher Temperatur nur eine geringe Löslichkeit besitzt, so gelang es doch eine in der Wärme dargestellte Lösung rasch abzukühlen und die Drehkraft dieser übersättigten Lösung zu bestimmen, bevor das Auskrystallisiren der Säure begann. Diese Lösung, welche in 100 ccm 4 g Glutaminsäure enthielt, zeigte bei + 23° C. eine Drehung von + 2.7° im 220 mm Rohr. Hieraus folgt:

$$[\alpha]_j = + 12.0 \text{ oder } [\alpha]_D = + 10.6.$$

Das spezifische Gewicht dieser übersättigten Lösung konnte nicht genommen werden, weil bei dem Versuche, dasselbe zu bestimmen, die Glutaminsäure anfing sich auszuscheiden.

3. Drehung des glutaminsauren Calciumsalzes $Ca.C_5H_7NO_4$. 2 g Glutaminsäure wurden mit Kalkmilch schwach übersättigt, der überschüssige Kalk durch Einleiten von Kohlensäure neutralisirt, aufgekocht, filtrirt und das Filtrat nebst dem Waschwasser auf das Volum von 50 ccm gebracht. Die Lösung enthielt mithin 4 Volumprocente Glutaminsäure oder 5.03 Volumprocente glutaminsaures Calcium. Sie zeigte bei 20° C. ein specifisches Gewicht von 1.0240 und bei 22° C. eine Drehung von 1.2° links in 220 mm Rohr. Hieraus folgt:

a) für glutaminsaures Calcium berechnet:

$$[\alpha]_j = - 4.2 \text{ oder } [\alpha]_D = - 3.7;$$

b) für Glutaminsäure (im Calciumsalz) berechnet:

$$[\alpha]_j = - 5.3 \text{ oder } [\alpha]_D = - 4.7.$$

4. Drehung der salzsauren Glutaminsäure $HCl.C_5H_9NO_4$. Untersucht wurde eine Lösung, welche 4 g der Verbindung, entsprechend 3.204 g Glutaminsäure in 100 ccm enthielt. Dieselbe zeigte bei 19° C. ein specifisches Gewicht von 1.0158 und bei 21° C. eine Drehung von + 5.2° Soleil-Scheibler in einer 220 mm langen Röhre. Hieraus folgt:

a) für $HCl.C_5H_9NO_4$

$$[\alpha]_j = + 23.1 \text{ oder } [\alpha]_D = + 20.4;$$

b) für $C_5H_9NO_4$

$$[\alpha]_j = + 28.9 \text{ oder } [\alpha]_D = + 25.5.$$

5. Drehung der Glutaminsäure in salpetersaurer Lösung: die Lösung der Glutaminsäure in Salpetersäure zeigt, wie schon Ritthausen gefunden hat [1]), starke Rechtsdrehung. Als 2 g Glutaminsäure mit verdünnter Salpetersäure zu einem Volum von 50 ccm (also zu 4 Volumenprocenten) gelöst wurden, resultirte eine Flüssigkeit, welche bei 22° C. im 220 mm Rohr eine Drehung von + 7.6° ergab. Hieraus ergiebt sich:

$$[\alpha]_D = + 29.9°.$$

---

[1]) Journ. für prakt. Chemie [I] 107, 238.

Ritthausen fand für eine Lösung der Glutaminsäure in Salpetersäure

$$[\alpha]_D = + 34.7^0.$$

Diese Differenz beider Bestimmungen kann nicht überraschen, da die in Anwendung gebrachte Menge Salpetersäure hierbei offenbar von grossem Einfluss ist. Ich gedenke späterhin hierauf noch besonders zurückzukommen.

Für den Augenblick mag aus dem Vorstehenden nur gefolgert werden, dass die Glutaminsäure selbst und deren Lösungen in Säuren rechts, die neutralen Salze (und wahrscheinlich die alkalischen Lösungen) derselben links drehen.

---

409. C. Scheibler: Ueber die Nichtidentität von Arabinose und Lactose.

(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 23. Juni 1884.)

(Eingegangen am 25. Juli.)

Vor 16 Jahren [1]) veröffentlichte ich eine Mittheilung, in der ich zeigte, dass eine zuerst von Fremy aus dem Fleische der Runkelrüben dargestellte und Cellulosesäure, später Metapectinsäure benannte Säure die Ebene des polarisirten Lichtes stark links dreht und dass diese Säure bei der Einwirkung starker Mineralsäuren einen rechts drehenden, schön krystallisirenden Zucker (Pectinose) liefert. Später [2]) machte ich dann bekannt, dass man den Pectinzucker auch aus dem Gummi arabicum gewinnen könne, weshalb ich demselben von da ab den Namen Arabinose beilegte.

In neuerer Zeit [3]) hat nun Kiliani — offenbar geleitet von einer Vermuthung, die Berthelot in seiner Chimie org. II, p. 249 ausgesprochen hatte, — den Nachweis zu führen gesucht, dass die Arabinose mit der Lactose (Galactose) identisch sei. Nach Kiliani sollten beide Zucker dasselbe Drehungsvermögen besitzen ($[\alpha]_D = + 79.0$ für Arabinose und $[\alpha]_D = + 79.75$ für Lactose nach Meissl), bei der Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäure liefern, während nach meiner Angabe nur Oxalsäure entsteht, und die Arabinose sollte,

---

[1]) Diese Berichte I, 58 und 108.
[2]) Diese Berichte VI, 612.
[3]) Diese Berichte XIII, 2304.

wie die Lactose, bei der Einwirkung von Natriumamalgam in Dulcit übergehen.

Bald nach der Veröffentlichung dieser Abhandlung Kiliani's, — welche fast alle von mir der Arabinose beigelegten Eigenschaften als unrichtige bezeichnete, — unternahm ich die Darstellung neuer grösserer Mengen von Arabinose aus Gummi arabicum, um durch neue Untersuchungen entweder meine früheren älteren Angaben, oder die neueren Kiliani's zu bestätigen. An der Ausführung dieser Absicht wurde ich jedoch zunächst verhindert durch wichtigere Berufsgeschäfte, dann durch eine längere Erkrankung, sowie endlich durch den Neubau meines jetzigen Laboratoriums.

Inzwischen erschien eine Mittheilung von P. Claësson[1]) über diesen Gegenstand, durch welche die Irrthümer des Hrn. Kiliani aufgedeckt wurden und da der Letztere darauf die Richtigkeit der Einwendungen des Hrn. Claësson in den wesentlichsten Punkten zugegeben hat[2]), so konnte die Streitfrage vorläufig als erledigt angesehen werden. Hr. Kiliani behauptet in dieser neueren Mittheilung nicht mehr die Identität der Arabinose mit der Lactose, sondern bezeichnet es, — ebenso wie Claësson — als wahrscheinlich, dass sowohl Arabinose wie Lactose aus dem Gummi arabicum erhalten werden können, und dass namentlich diejenigen Gummisorten, welche bei der Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäure liefern bei der Einwirkung von Schwefelsäure vorwiegend Lactose entstehen lassen, sowie dass die Art der Einwirkung der Schwefelsäure von Einfluss sein könne, so zwar, dass man:

> »durch Digestion des Gummis mit verdünnter Säure in der Hauptsache Arabinose und durch Kochen hauptsächlich Lactose erhalte.«

Vor kurzem[3]) ist nun eine Arbeit von C. O'Sullivan erschienen, durch welche die Sachlage noch complicirter geworden ist. Der Genannte will je nach der Dauer der Einwirkung von Schwefelsäure auf Arabinsäure nach und nach 3 oder sogar 4 verschiedene, als α, β, γ, δ = Arabinosen bezeichnete Zuckerarten gewonnen haben, welche sich durch ihre Drehung und durch ihr Vermögen Kupfer zu reduciren von einander unterscheiden sollen. Ob sich nun nicht einige dieser Arabinosen bei näherer Untersuchung als Gemenge erweisen, die Anzahl derselben sich nicht etwa von 4 auf 2 reduciren und sich dann zeigen wird, dass der eine Zucker bei der Oxydation Oxalsäure, der andere Schleimsäure liefert, was festzustellen O'Sullivan leider

[1]) Diese Berichte XIV, 1270.
[2]) Diese Berichte XV, 34.
[3]) Diese Berichte XVII, 170 der Referate (im Auszuge).

unterlassen hat, müssen weitere Untersuchungen lehren. Für den Augenblick sehe ich mich nur veranlasst auf eine Bemerkung O'Sullivan's hier zurückzukommen. Derselbe sagt [1]):

> »Es scheint mir fast sicher zu sein, dass Scheibler, als er seine Arabinose beschrieb, von diesem Zucker (der β-Arabinose) die optische Drehkraft bestimmte, $[\alpha]_j = +115^0 - +121^0$, während er die Krystallform von der oben erwähnten γ-Arabinose untersuchte.«

Durch diesen Ausspruch sehe ich mich gezwungen einige Arbeiten, welche bereits lange vor dem Erscheinen der Abhandlung O'Sullivan's mit grösseren Mengen sowohl von Arabinose als von Lactose (aus Milchzucker) ausgeführt waren, hier zu veröffentlichen. Diese beiden Zuckerarten waren durch häufiges Umkrystallisiren aus Wasser in die reinste Form gebracht. Aus beiden Zuckern wurden durch Auflösung bei Kochhitze, — (um den Einfluss der Birotation zu umgehen) — von je 5 g zu einem Volum von 50 ccm Lösungen hergestellt, welche also 10 Volumprocente enthielten. Dieselben zeigten bei 18°C. folgende specifische Gewichte:

Arabinose	1.0379
Lactose	1.0385

Dieselben Lösungen ergaben unter Anwendung einer 200 mm langen Beobachtungsreihe im Soleil-Scheibler'schen Apparat im Mittel vielfacher Ablesungen:

für Arabinose + 60.4° und
» Lactose + 46.9°.

Hieraus berechnet sich:

für Arabinose $[\alpha]_D = +104.4$ und $[\alpha]_j = +118.1^0$,
» Lactose $[\alpha]_D = +81.2$ » $[\alpha]_j = +91.9^0$.

Früher [2]) hatte ich für Arabinose $[\alpha]_j = +118.0^0$ gefunden und Tollens [3]) giebt neuerdings für Lactose $[\alpha]_D$ zu + 81.4 bis 81.7 an, was mit meiner Bestimmung sehr gut übereinstimmt.

Um einen weiteren Unterschied zwischen Arabinose und Lactose zu konstatiren, habe ich von beiden Zuckerarten die Phenylhydrazinverbindungen nach dem Verfahren Fischer's [4]) dargestellt. Beide Verbindungen unterscheiden sich schon äusserlich durch ihr Verhalten (die Arabinoseverbindung fällt zuerst in öligen Tröpfchen, die bald darauf fest werden, während die Lactoseverbindung sogleich in fester

[1]) Journ. of the Chem. soc. 1884, I, p. 51.
[2]) Diese Berichte I, 111.
[3]) Diese Berichte XVII, 668.
[4]) Diese Berichte XVII, 579.

Form fällt), sowie durch eine sehr verschiedene Färbung; das Phenylarabinosazon ist braungelb, das Phenylgalactosazon hellgelb mit mit einem Stich in's Grüne. Die Schmelzpunkte wurden gefunden:

für Phenylarabinosazon bei 157—158° C.
für Phenylgalactosazon bei 170—171° C.

E. Fischer giebt zwar für letztere Verbindung den Schmelzpunkt zu 182° C. an, doch, wie dem auch sein möge, so genügt es für den vorliegenden Zweck nachgewiesen zu haben, dass die Phenylhydrazine beider Zuckerarten wesentlich verschieden von einander sind.

Es erübrigt nun noch darauf aufmerksam zu machen, dass die Arabinose bei der Einwirkung von Wasserstoff in statu nasc., entgegen der Angabe Kiliani's, keinen Dulcit liefert, wie dies bei der Lactose der Fall ist. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine wässerige Arabinoselösung findet zwar eine Absorption von Wasserstoff statt, dass Produkt dieser Einwirkung ist jedoch nicht Dulcit, sondern eine organische Säure, mit deren Untersuchung ich zur Zeit noch beschäftigt bin und über welche ich mir nähere Mittheilungen vorbehalte.

Durch Vorstehendes dürfte zweifellos erwiesen sein, dass Arabinose und Lactose nicht identische, sondern wesentlich von einander unterschiedene Zuckerarten sind. Auch finde ich keine Veranlassung, die von mir beschriebene Arabinose als eine bestimmt und genau charakterisirte Zuckerart nicht anzusehen, glaube vielmehr, dass O'Sullivan bei weiteren genaueren Untersuchungen finden wird, dass die von ihm erhaltene γ-Arabinose bei der Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäure liefern wird, also weiter nichts als Lactose, sowie dass seine β-Arabinose eine noch mit Lactose behaftete Arabinose ist. In der That besitzt die γ-Arabinose O'Sullivan's die Drehung $[\alpha]_j = +91$, was mit meinen und den Angaben Anderer über Lactose nahe übereinstimmt. Auch würde es sich empfehlen, wenn O'Sullivan die Schmelzpunkte der Phenylhydrazinverbindungen seiner Arabinosen bestimmen, sowie diese Arabinosen selbst zu ihrer endgültigen Reinigung nicht aus alkoholischen Lösungen, sondern zuletzt aus rein wässerigen umkrystallisiren wollte, was nach meinen Erfahrungen nicht unwesentlich ist. Ich selbst behalte mir vor, in nächster Zeit auf diesen Gegenstand noch näher einzugehen, als es mir im Augenblick möglich ist.

410. O. Lehmann: Erwiderung auf die Bemerkungen des Hrn. H. Kopp zu meiner Kritik der G. Brügelmann'schen Arbeiten über Krystallisation.

(Eingegangen am 17. Juli.)

Hr. Kopp[1]) hält meine Auffassung isomorpher Mischungen als rein physikalischer Mischungen für unzulässig, behauptet ferner eine Unterscheidung physikalischer und chemischer Mischungen (Verbinbungen) sei überhaupt »inhaltsleer«, ebenso wie auch eine Unterscheidung zwischen physikalischen und chemischen Molekülen (Molekülcomplexen und einfachen Molekülen). Krystallisation endlich, bezüglich deren man etwa zweifelhaft sein könnte, sei ebenfalls eine rein chemische Erscheinung. Hierauf erlaube ich mir folgendes zu erwidern:

I. Ueber isomorphe Mischungen.

Hr. Kopp stellt die Regel auf: Sämmtliche isomorphe (d. h. analog zusammengesetzte und in Folge dessen in gleicher Form krystallisirende) Substanzen bilden, wenn sie aus gemengten Lösungen sich ausscheiden, Mischkrystalle mit variablem Verhältniss der einzelnen Bestandtheile oder wenigstens regelmässige Ueberwachsungen (Schichtkrystalle). Hiergegen spricht Folgendes:

1. Es giebt isomorphe Körper, die weder Misch- noch Schichtkrystalle bilden oder nur in beschränktem Maasse. ($AmCl$ und $NaCl$ oder KCl[2]); $KClO_4$ und $KMnO_4$[2]); KNO_3 und $AmNO_3$[2]); K_2CrO_4 und Na_2CrO_4[3]); $BeSO_4 + 4H_2O$ und $BeSeO_4 + 4H_2O$[4])).

2. Es giebt nichtisomorphe Körper, die sowohl Misch- wie Schichtkrystalle bilden oder sich wenigstens regelmässig an einander ansetzen. Von mir selbst sind folgende Fälle beobachtet[5]):

1. Chlorammonium mit Eisenchlorid-Chlorammonium.
2. » » wasserhaltigem Eisenchlorür.
3. » » » Manganchlorür.
4. » » » Nickelchlorür.
5. » » » Kobaltchlorür.
6. » » Kupferchlorid-Chlorammonium.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 1114 ff.
[2]) O. L. Z. f. Kryst. I, 492.
[3]) Wyrouboff, Bull. soc. min. d. France 2, 91.
[4]) Topsoë, Wien. Ac. Ber. (2), 66.
[5]) Die nähere Beschreibung findet man in meinen Abh. in der Zeitschr. f. Kryst.

7. Kupferchlorid-Chlorammonium mit Eisenchlorid-Chlorammonium.
8. » » » wasserhaltigem Kobaltchlorür.
9. Cadmiumchlorid und Chlorzink.
10. Jod und Jodblei.
11. Quecksilberchlorid und Cadmiumchlorid.
12. Schwefelsaurer Baryt, 2 verschiedene Formen.
13. Chlorkalium und Jod.
14. Manganchlorid und Chlorkalium.
15. Chromchlorid und Quecksilberchlorid.
16. Wasserärmeres und -reicheres Kobaltchlorür.
17. Wasserfreies und wasserhaltiges Eisenchlorür.
18. Rhombisches salpetersaures Ammoniak und Salmiak.
19. Rhomboëdrisches » » » »
20. Reguläres » » » »
21. Kalisalpeter und Chlorkalium.
22. Natronsalpeter » »
23. » » Chlornatrium.
24. Kalisalpeter » »
25. Reguläres und rhomboëdrisches salpetersaures Ammoniak.[1])
26. Rhomboëdrisches und rhombisches » »
27. Labiles und stabiles Triphenylmethan.
28. » » » Metadinitrobenzol.
29. » » » Resorcin.
30. Zwei verschiedene Formen von Nitroorthotoluidinsulfat.

Ausser diesen Fällen sind noch eine Reihe anderer bekannt, insbesondere mineralogische Vorkommnisse.

3. Es giebt Mischkrystalle isomorpher Substanzen, in welchen die eine Substanz staubförmig in die andere eingelagert erscheint (KCl und AgCl, AgCl und AgJ)[2]), sowie umgekehrt ganz klare durchsichtige Mischkrystalle nicht isomorpher (AmCl und $FeCl_3$, AmCl und $NiCl_2$[3])).

4. Mischkrystalle isomorpher Substanzen zeigen ähnliche optische Anomalien wie solche nicht isomorpher.[4])

Auf Grund dieser Thatsachen halte ich nach wie vor isomorphe Mischungen für physikalische nicht für chemische Verbindungen; dass Bildung von Misch- oder Schichtkrystallen besonders bei chemisch

---

[1]) Bei No. 25—30 ist eine gesetzmässige Stellung beider Modifikationen bei der Umwandlung zu beobachten.

[2]) O. L. Z. f. Kryst. I, 492.

[3]) O. L. Z. f. Kryst. VIII, 438, 446.

[4]) Klocke und Brauns, N. Jahrb. f. Min. 1883 II, 102 ff. und O. L. Z. f. Kryst. VIII, 438.

analog zusammengesetzten Substanzen beobachtet wird, steht in Beziehung zu der anderen Beobachtung, dass Flüssigkeiten von analoger chemischer Zusammensetzung (Kohlenwasserstoffe, geschmolzene Metalle, geschmolzene Salze etc.) sich besonders leicht mit einander mischen oder in einander lösen.

II. Ueber physikalische und chemische Verbindungen.

Giebt man den soeben ausgesprochenen Satz als richtig zu, so verschwindet sofort die von Hrn. Kopp betonte Unklarheit hinsichtlich der Frage, was eine physikalische, was eine chemische Verbindung ist. Ich definire so:

»Eine physikalische Verbindung findet statt nach veränderlichem,
» chemische » » » » festem Verhältniss.«

»Eine physikalische Verbindung beruht auf Einlagerung eines Stoffes zwischen die Moleküle des anderen,
» chemische Verbindung beruht auf Einlagerung eines Stoffes in die Moleküle des anderen.«

Zu den physikalischen Verbindungen gehören:

1. Mechanische Verbindungen, z. B. Schichtkrystalle, Emulsionen.
2. Mischungen und Lösungen, z. B. Mischkrystalle, Salzlösungen.

Zu den chemischen Verbindungen gehören:

1. Molekülverbindungen, z. B. krystallwasserhaltige Salze, Doppelsalze.
2. Atomverbindungen, z. B. Oxyde, Chloride.

Die beobachteten Thatsachen fügen sich dieser Eintheilung so gut ein, dass dieselbe sehr wohl zulässig erscheint. Zugleich vereinfacht sich die schematische Darstellung der Erscheinungen aufserordentlich, denn Formeln wie (Zn, Ni, Mg, Fe) SO_4 (isomorphe Mischung) sowie $Ca_x C_x O_{3y}$ (phys. isomere Modifikation) werden dadurch entbehrlich und bedeutungslos.

III. Ueber die Aggregatzustände eines Körpers.

Die Erscheinung der physikalischen Isomerie, die soeben erwähnt wurde, führt uns zur Besprechung der weiteren Bemerkung des Hrn. Kopp, dass eine Unterscheidung zwischen physikalischen und chemischen Molekülen eines Körpers (d. h. Molekülen in den verschiedenen Aggregatzuständen [Molekülcomplexen] und einfachen Molekülen) »inhaltsleer« sei. Gegen diese Behauptung sprechen folgende Thatsachen:

1. Es giebt eine Anzahl krystallisirter Körper, welche in zwei und mehr festen Zuständen auftreten und zwar derart, dass bei einer bestimmten Temperatur beide Zustände (Modifikationen) mit ein-

ander in Berührung gebracht werden können, ohne dass eine Veränderung erfolgt, während bei höherer Temperatur die eine in die andere, bei niedrigerer die zweite in die erste Modifikation sich umwandelt. Bei der Umwandlung in einem Sinne wird Wärme frei, im andern gebunden. Die Umwandlungstemperatur ist von dem herrschenden Drucke abhängig. Ein ringsum isolirter Krystall kann bis zu gewissem Grade Ueberhitzung resp. Ueberkühlung bezüglich der Umwandlungstemperatur erleiden. Befinden sich Krystalle beider Modifikationen gleichzeitig in Lösung, so löst sich je nach der herrschenden Temperatur die eine derselben auf, sobald die andere Modifikation in deren Nähe gebracht wird. Modifikationen dieser Art nannte ich physikalische und polymere. Beispiele, die ich selbst (z. Th. zuerst) beobachtete, sind:

1. Salpetersaures Ammoniak;
2. Kalisalpeter;
3. Salpetersaures Silber;
4. Quecksilberjodid;
5. Zinn;
6. Schwefel;
7. Kalibichromat;
8. Kupfervitriol;
9. Eisenvitriol;
10. Dreifachchlorkohlenstoff;
11. Dreifachbromkohlenstoff.

2. Es giebt eine Anzahl krystallisirter Körper, welche in zwei (oder mehr) festen Modifikationen auftreten, von welchen die eine einen höheren Schmelzpunkt besitzt als die andere. Unter günstigen Bedingungen (namentlich beim langsamen Erwärmen bis nahe zum Schmelzen) wandelt sich letztere in erstere um, und zwar entweder spontan oder erst beim Ritzen oder Berühren mit einem Krystall der ersten Art. Die stabile (labile) Modifikation wird erhalten, wenn der Schmelzfluss (die Lösung) vor dem Erstarren (Krystallisiren) nur wenig (stark) erhitzt war und langsam (rasch) abgekühlt wurde. Beimischung eines Verdickungsmittels zum Schmelzfluss (zur Lösung) befördert die Bildung der labilen Modifikation. Befinden sich Krystalle beider Modifikationen in Lösung, so lösen sich diejenigen der labilen vor einem Heranwachsen der stabilen auf, sie werden »aufgezehrt«. Modifikationen dieser Art nannte ich physikalisch metamere. Solche, bei welchen ich den Umwandlungsvorgang selbst (z. Th. zuerst) beobachtete, sind:

1. Hydrochinon;
2. Paranitrophenol;
3. Benzophenon;
4. Bibrompropionsäure;
5. Mononitrotetrabrombenzol;
6. Isohydrobenzoïnbiacetat;
7. Metachlornitrobenzol;
8. Tolylphenylketon;
9. Nitrometachlornitrobenzol;
10. Chlorzink;
11. Schwefel;
12. Stilbendichlorid;
13. Bibromfluoren;
14. Tribenzhydroxylamin;
15. Benzanisbenzhydroxylamin;
16. Tetramethyldiamidotriphenylmethan;
17. Diphenylnaphtylmethan;
18. Pentamethylleukanilin;
19. Triphenylmethan;
20. Chlorwasserstoffsaures Chrysoïdin;
21. Styphinsäure;
22. Dinitrobrombenzol;
23. Metadinitrobenzol;
24. Resorcin;
25. Phtalsäureanhydrid;
26. Phtalophenon;
27. Trinitrometakresol;
28. Paraphenylendiamin;
29. Amidokresol;
30. Silbersalz des Nitroorthokresols;
31. Orthoquecksilberditolyl;
32. Acetanilid;
33. Triphenylguanidin.

3. Die wasserhaltigen Salze und Doppelsalze zeigen hinsichtlich der Temperaturänderungen ein Verhalten, welches demjenigen physikalisch polymerer Modifikationen ganz ähnlich ist. Es erscheint deshalb gerechtfertigt anzunehmen, dass auch die physikalisch polymeren Modifikationen Molekülverbindungen seien, d. h., dass ihre Moleküle Complexe einer mehr oder minder grossen Anzahl einfacher Moleküle seien. Physikalisch metamere Modifikationen würden dann solche sein, deren (physikalische) Moleküle zwar eine gleiche Anzahl einfacher (chemischer) enthalten, indess in verschiedener Anordnung.

4. Schmelzen und Verdampfen eines Körpers zeigen eine so grosse Analogie mit der Umwandlung einer physikalisch polymeren

Modifikation in eine andere, dass anzunehmen ist, auch die flüssigen und gasförmigen Modifikationen desselben seien physikalisch polymere Modifikationen d. h. Molekülverbindungen.

5. Die Anomalien des Ausdehnungscoëfficienten bei Flüssigkeiten und Gasen, sowie der specifischen Wärme, des optischen Verhaltens und dergl. nöthigen zu der Annahme, es enthalte die Flüssigkeit in der Nähe des Erstarrungs-(Siede)-punkts bereits die feste (gasförmige) Modifikation in sich gelöst, ebenso wie ein Gas in der Nähe seines Condensations-(Sublimations)-punktes bereits den flüssigen (festen) Körper in sich gelöst enthält. Das Mengenverhältniss der beiden Modifikationen wird dabei ähnlich wie bei der Dissociation von (molekularen oder atomistischen) Verbindungen aus verschiedenen Bestandtheilen durch Temperatur und Druck, sowie auch durch die Geschwindigkeit mit der sich diese beiden Grössen ändern und die Zähigkeit der Masse bestimmt.

IV. Ueber die scheinbaren chemischen Wirkungen der Krystallisation.

Zur Beobachtung der Krystallisationserscheinungen erweist sich, soweit nicht quantitative, sondern qualitative Untersuchungen vorzunehmen sind, von besonderem Vortheil die mikrokrystallographische Untersuchungsmethode [1]). Solche Untersuchungen führen zu folgenden Schlüssen:

1. Jeder wachsende Krystall ist von einer dünnen Schicht minder concentrirter (und etwas erwärmter zuweilen auch durch fremde Substanzen stark verunreinigter) Lösung umgeben, welcher die Anomalien des Wachsthums bedingt, diese Schicht wird der »Hof« des Krystalls genannt.

2. In diesem Hofe spielen sich bei Krystallisation von Molekülverbindungen und von Körpern mit mehreren physikalisch isomeren Modifikationen Dissociationsvorgänge ab, in der Weise, dass der durch das Wachsthum des Krystalls der Lösung entzogene Bestandtheil auf Kosten der übrigen in Lösung enthaltenen Stoffe sich stets wieder neu bildet, da das chemische Gleichgewicht der verschiedenen in Lösung enthaltenen Stoffe nur von Temperatur und Druck (sowie etwaigen fremden Beimischungen) abhängt. Verdickungsmittel verzögern diesen Dissociationsvorgang. Derselbe bedingt das »Aufzehren« oder »Anfressen« eines Krystalls durch einen andern.

3. Bei Mengung zweier Schmelzflüsse, von welchen nach dem früher gesagten jeder als Lösung der festen Modifikation in der flüssigen aufzufassen ist, findet die Erstarrung so statt, als wäre jede

[1]) O. L. Wiedemann's Ann. XIII, 506, 1881.

dieser Lösungen durch Beimischung der *andern verdünnt*, d. h. der Erstarrungspunkt ist niedriger als derjenige der einzelnen Bestandtheile. Der Erstarrungspunkt eines Gemenges dreier oder mehrerer fester Substanzen (von nahe gleichem Schmelzpunkt) kann so tief sinken, dass die pulverisirten Körper beim Zusammenreiben bei gewöhnlicher Temperatur eine flüssige Masse geben, die nur durch starkes Abkühlen wieder in den festen Zustand übergeführt werden kann (z. B. Thymol, Azobenzol, Dinitrobrombenzol.)

4. Zuweilen wird ein eigentlicher Erstarrungspunkt überhaupt nicht mehr erreicht, das Gemenge der Körper geht allmählich in den amorphen (harz- oder glasartigen) Zustand über. Dasselbe gilt von Schmelzflüssen einfacher Körper, welche *mehrere physikalisch* metamere Modifikationen besitzen (z. B. Triphenylguanidin) oder beim Schmelzen Zersetzung erleiden (z. B. Zucker?). Das amorphe Erstarren wird begünstigt durch Zusatz von Verdickungsmitteln (z. B. Colophonium, Gummi).

5. Um bei einer amorphen Masse Krystallisation (Entglasung) einzuleiten, ist nöthig dieselben längere Zeit bei niedriger Temperatur sich selbst zu überlassen (so dass reichliche Bildung von Molekülen der festen Modifikation stattfindet), und alsdann soweit zu erwärmen, dass die Masse hinreichend beweglich wird um eine Ausscheidung von Krystallen zu ermöglichen.

6. *Es ist anzunehmen, dass jede gelöste* Substanz mehrere Sättigungspunkte besitzt. Einen normalen in Bezug auf Krystalle gleicher Art und andere für beliebige fremde Substanzen. Körper mit mehreren physikalisch metameren Modifikationen besitzen für jede Modifikation einen besonderen normalen Sättigungspunkt, ebenso wie auch die Schmelzpunkte verschieden sind. Die labile Modifikation ist leichter löslich.

7. Bei Krystallisation gemengter Lösungen kann in den Höfen der Krystalle der einen Substanz der Gehalt an der andern so hoch ansteigen, dass diese den Sättigungspunkt in Bezug auf die erste erreicht. In solchem Falle erfolgt Bildung von Misch- oder Schichtkrystallen.

Aus Vorstehendem schliesse ich: Krystallisation einfacher Lösungen ist eine rein physikalische Erscheinung, beruhend auf der Wirkung der Krystallisationskraft d. h. der Resultante von Cohäsions- und Adhäsionskräften. Krystallisation der Lösungen von Molekülverbindungen und Schmelzflüssen ist eine zusammengesetzte Erscheinung. Die Dissociationsvorgänge im Hofe der Krystalle bilden den chemischen Theil der Erscheinung, Diffusion und Anlagerung der Moleküle an den Krystall den physikalischen Theil.

411. Adolf Staub und Watson Smith: Ueber ein Nebenprodukt der Aurinfabrikation.

(Eingegangen am 20. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Doebner.)

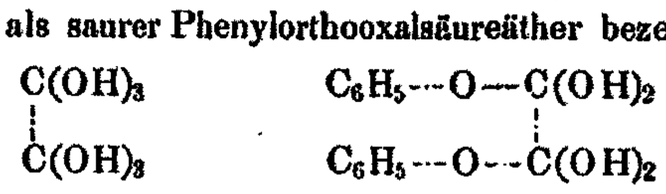
In einer früheren Mittheilung an die Chem. Society in London [1]) sprach der Eine von uns im Verein mit Hrn. Claparède die Ansicht aus, dass die in der Aurinfabrikation auftretenden weissen Krystalle als eine Verbindung von 1 Molekül Oxalsäure mit 2 Molekülen Phenol aufzufassen seien. Weitere Untersuchungen haben nun diese Ansicht vollkommen bestätigt. Es gelang uns nämlich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus reinem Eisessig und Trocknen über einem Gemisch von gebranntem Kalk und Chlorcalcium die Substanz vollkommen rein zu erhalten wie folgende Analyse zeigt:

0.4215 g Substanz gab 0.9280 g Kohlensäure und 0.1915 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{14}O_8$
C	60.05	60.40 pCt.
H	5.05	5.03 »

Die Substanz schmolz dann unter geringer Zersetzung bei 126° bis 127° C., wobei zu bemerken ist, dass in Folge der leichten Zersetzbarkeit der Substanz der Schmelzpunkt nur schwierig exact erhalten werden kann. Zu den früher erwähnten Eigenschaften fügen wir noch hinzu, dass dieser Körper sich beim mehrstündigen Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 180° C. vollständig zersetzt unter Bildung von Phenol, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser.

Wie schon in der ersten Abhandlung angedeutet worden, kann diese Verbindung als Oxalsäure aufgefasst werden, in der die beiden Moleküle Krystallwasser durch Phenol ersetzt sind. Nimmt man folgende Constitutionsformel für die Oxalsäure an, so kann diese Verbindung auch als saurer Phenylorthooxalsäureäther bezeichnet werden:



Diese Ansicht wird unterstützt einerseits durch die unbeständige Natur des Körpers, andererseits auch dadurch, dass die beiden Naphtole, wenn auch schwieriger, entsprechende Verbindungen bilden. Bis jetzt ist es uns aber nicht gelungen, auch mit Resorcin analoge Körper zu erhalten. —

Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure bildet das Phenylorthooxalat, wie zu erwarten war, Aurin. Ein quantitativ ausgeführter

[1]) Journal Chem. Soc. 1883, I, p. 358.

Versuch zeigte, dass sich durch Zusatz von Phenol die Ausbeute nicht steigert. 18 g dieses Körpers gaben beim 22stündigen Erhitzen auf 120—125° C. mit 7 g Phenol und 10 g Schwefelsäure nur 9 g rohes Aurin, während der grösste Theil des Phenols in *p*-Phenolsulfosäure überging. Während dieser Reaktion liessen wir die entweichenden Dämpfe und Gase durch Wasser passiren, wobei wir constatirten, dass nur Spuren von Ameisensäure entwichen waren. Da dies mit der in der früheren Abhandlung [1]) ausgesprochenen Ansicht in Widerspruch steht, so entschieden wir uns die Sache näher zu untersuchen. Vorerst constatirten wir, dass bei Anwendung von Phenolsulfosäure resp. deren Salze an Stelle von Phenol, die Bildung dieses Nebenproduktes sich bedeutend vermindert. Folgendes Experiment erklärt die Entstehung desselben während des Aurinprocesses aufs deutlichste. In einen Kolben, in dem wasserfreie Oxalsäure vorsichtig sublimirt, leitet man Phenoldämpfe ein. Sofort setzt sich an den kühleren Theilen des Kolbens das Phenylorthooxalat in reichlichem Maasse an und ist leicht an den charakteristischen Blättchen zu erkennen. Dem Phenylorthooxalat kommt demnach auch nicht die ihm zugesprochene Rolle eines Zwischenproduktes im Aurinprocesse zu, sondern es bildet sich einfach beim Zusammentreffen von sublimirender Oxalsäure mit Phenoldämpfen in den kühleren Theilen des Präparationsgefässes. Um die Frage zu entscheiden, ob nascirende Kohlensäure in Gegenwart von Phenol und Schwefelsäure Aurin zu bilden im Stande sei, wurde folgender Versuch ausgeführt, in welchem sich Kohlensäure sozusagen unter den gleichen Umständen bildet, wie im gewöhnlichen Aurinprocesse, während die Bildung von Ameisensäure oder Kohlenoxyd ausgeschlossen ist.

2 g Malonsäure und 5 g Phenol, gut gemischt, wurden mit 10 g Schwefelsäure übergossen und im Oelbade langsam auf 120° C. erhitzt. Im gleichen Oelbade befand sich eine zweite Probe, nur aus Malonsäure und Schwefelsäure bestehend. In beiden Reagensröhren begann die Kohlensäureentwickelung gleichzeitig und war nach 3—4 Stunden beendigt. Beim Eingiessen in Wasser ging alles in Lösung und nach Uebersättigen mit Alkali konnte auch nicht die geringste Spur einer Rothfärbung bemerkt werden. Dies widerspricht der von Zulkowski [2]) erst letzthin geäusserten Vermuthung, dass nascirende Kohlensäure die Aurinbildung bedinge, und wir fühlen uns eher geneigt, der Ansicht Nencki's [3]) beizustimmen, nach welcher die entstehende Ameisensäure dieselbe herbeiführt.

---

[1]) Journal Chem. Soc. 1883, 1, p. 358.
[2]) Monatshefte für Chemie V, S. 108.
[3]) Nencki, Journ. f. prakt. Chemie [2] 25, S. 278.

Verbindungen von Oxalsäure mit den beiden Naphtolen.

Versuche mit den isomeren Naphtolen haben gezeigt, dass diese mit wasserfreier Oxalsäure ähnliche Verbindungen bilden, wie das Phenol.

Die β-Naphtolverbindung (β-Naphtylorthooxalat),

$$C_2H_2O_4(C_{10}H_7OH)_2,$$

wird erhalten, wenn man die entsprechenden Mengen Oxalsäure und β-Naphtol, in Eisessig gelöst, zusammenbringt und während mehrerer Stunden bis nahe zum Sieden erhitzt. Gut ist es, einen kleinen Ueberschuss von Naphtol anzuwenden. Auf diese Weise verhindert man die Gegenwart von nur schwierig zu entfernender freier Oxalsäure im Reaktionsprodukte, während das ungebundene Naphtol sich leicht durch Waschen mit Ligroin entfernen lässt. Nach dem Abkühlen der Eisessiglösung scheidet sich die Verbindung als weisses, krystallinisches Pulver aus, das nach raschem Absaugen des Eisessigs im Vacuum über gebranntem Kalk und Chlorcalcium getrocknet wurde. Dann wurde behufs Entfernung freien Naphtols mit Ligroin gekocht und gewaschen und nach dem Trocknen wiederholt aus Eisessig umkrystallisirt. Das so gereinigte Produkt ist ein vollkommen weisses, krystallinisches Pulver, das bei 167° C.[1]) unter geringer Zersetzung schmilzt.

1) 0.2748 g Substanz gaben 0.7068 g Kohlensäure und 0.1106 g Wasser.

2) 0.2749 g Substanz gaben 0.7101 g Kohlensäure und 0.1212 g Wasser.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{22}H_{18}O_6$
C	70.11	70.44	69.84 pCt.
H	4.79	4.90	4.76 »

Bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke wird es, wie nach dem Verhalten der Phenolverbindung vorauszusehen war, grösstentheils zersetzt unter Bildung von Naphtol und Ameisensäure, welche letztere leicht durch ihren Geruch und durch Reduktion der ammoniakalischen Silberlösung erkannt wurde. Was die übrigen Eigenschaften, wie Zersetzung durch Wasser u. s. w., anbetrifft, so entsprechen sie sehr denen der Phenolverbindung, dass wir hierauf nicht näher einzugehen brauchen.

Die α-Naphtolverbindung (α-Naphtylorthooxalat),

$$(C_{10}H_7OH)_2C_2H_2O_4,$$

wurde ebenfalls auf oben angegebene Weise hergestellt. Indessen ist

[1]) Bei dieser Gelegenheit beobachteten wir, dass die reine, vollkommen wasserfreie Oxalsäure bei 186—187° C. unter gleichzeitiger Zersetzung schmolz. Der Schmelzpunkt liegt also beträchtlich höher, als er gewöhnlich in Lehrbüchern angegeben wird.

die Reinigung des Endproduktes schon mit mehr Schwierigkeiten verknüpft. Der Schmelzpunkt befindet sich bei 163° C., wobei theilweise Zersetzung der Substanz eintritt. Das Aussehen und die übrigen Eigenschaften sind denen der β-Naphtolverbindung entsprechend ähnlich.

0.2327 g Substanz gab 0.5929 g Kohlensäure und 0.1016 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{18}O_6$
C	69.50	69.84 pCt.
H	4.86	4.76 »

Die Bildung dieser beiden Naphtolverbindungen erfolgt auch bei mehrstündigem Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure auf 120—130° C. Auf diese Weise dargestellt, ist es indessen äusserst schwierig, die Körper von freier Oxalsäure zu trennen.

Victoria University, Manchester.

---

412. G. Ciamician und P. Silber: Ueber die Einwirkung von unterchlorigsauren und unterbromigsauren Alkalien auf Pyrrol.

(Eingegangen am 23. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Doebner.)

In gegenwärtiger Mittheilung geben wir einen kurzen Abriss unserer bisher noch nicht ganz vollendeten Untersuchung über die Einwirkung des unterchlorig- und unterbromigsauren Alkalis auf Pyrrol. Indem wir hier nur die bemerkenswerthesten Thatsachen erwähnen, behalten wir uns für eine spätere ausführlichere Mittheilung eine genaue Beschreibung unserer Versuche vor und werden hierbei dann auch auf die theoretischen Folgerungen, die sich für die Constitution des Pyrrols ergeben, zurückkommen.

Das von uns angewandte unterchlorigsaure Natron war aus frischem Chlorkalk durch Zersetzung mit Soda dargestellt. Die Lösung war in der Weise verdünnt, dass sie 50 g wirksames Chlor in einem Liter enthielt. 10 g Pyrrol wurden in einem halben Liter dieser Lösung, die noch mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt war, allmählich und unter längere Zeit fortgesetztem Schütteln eingetragen. Die Lösung erwärmt sich beträchtlich, nimmt nach kurzer Zeit eine braune Färbung an und es scheidet sich eine geringe Menge Kohle aus. Die so erhaltene Flüssigkeit, die einen beissenden Geruch besitzt, wurde nach Stehen über Nacht mit Wasserdampf destillirt. Es geht ausser bemerkenswerthen Mengen von Ammoniak ein in Wasser zum Theil zu Boden sinkendes Oel über, dasselbe besteht aus einem Gemisch von unangegriffen gebliebenem Pyrrol und gechlorten Pyrrolen, auf

die wir in unserer späteren Mittheilung zurückkommen wollen. Der Rückstand von der Destillation wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und einer weiteren Behandlung mit Wasserdampf ausgesetzt. Es destillirt jetzt ein im Kühlrohr erstarrendes Oel, das, in geeigneter Weise gereinigt, alle Eigenschaften des Tetrachlorpyrrols zeigt. Aus Petroleumäther krystallisirt, bildet es farblose, bei 110° schmelzende Blättchen, welche die charakteristische Schwefelsäurereaktion [1]) geben. Der Rückstand von der Behandlung mit Wasserdampf wird behufs Trennung von etwas kohliger Ausscheidung zunächst filtrirt und sodann mit Aether ausgeschüttelt. Es gelingt auf diese Weise ein Oel zu erhalten, das beim Stehen über Schwefelsäure im Vacuum fest wird, das jedoch, an die Luft gebracht, sofort wieder zerfliesst. Zur Reinigung haben wir dieses Oel in einem Strom von Kohlensäure destillirt. Im Anfang erhält man eine Flüssigkeit, die letzten Destillate erstarren jedoch krystallinisch im Hals des Retörtchens. Dieselben werden zwischen Fliesspapier gepresst, nochmals destillirt und zuletzt zwischen zwei Uhrgläsern sublimirt. Man erhält so farblose, bei 119—120° schmelzende Blättchen, die in Allem mit den Eigenschaften des Bichlormaleïnsäureanhydrids übereinstimmen.

0.4164 g Substanz gaben 0.4390 g Kohlensäure und 0.0166 g Wasser.

0.4128 g Substanz gaben 0.7080 g Chlorsilber.

	In 100 Theilen gefunden I.	II.	Ber. für $C_4Cl_2O_3$
C	28.75	—	28.74 pCt.
H	0.44	—	— »
Cl	—	42.43	42.51 »

Der in Rede stehende Körper löst sich erst nach einiger Zeit in Wasser, die Lösung ist sauer und das aus derselben erhaltene Silbersalz besitzt alle Eigenschaften des von uns früher [2]) beschriebenen bichlormaleïnsauren Silbers. — Die Flüssigkeit, die zuerst bei der Darstellung des Bichlormaleïnsäureanhydrids übergeht, enthält ausser der Bichlormaleïnsäure oft noch eine andere gechlorte, schon bei niedriger Temperatur schmelzende Säure; es scheint, dass dieselbe bei Anwendung concentrirterer Lösungen von unterchlorigsaurem Natron sich in grösserer Menge bildet. Unter den von uns angegebenen Bedingungen wird das Pyrrol durch unterchlorigsaures Natron also hauptsächlich umgewandelt einerseits in gechlorte Pyrrole, andererseits in Bichlormaleïnsäure und Ammoniak.

---

[1]) Diese Berichte XVI, 2391.
[2]) Diese Berichte XVI, 2396.

In gleicher Weise, wie eben beschrieben, haben wir die Einwirkung von unterbromigsaurem Kali auf Pyrrol versucht. Die von uns verwendete Lösung enthielt 50 g Brom in Form von unterbromigsaurem Kali in einem Liter. In einen halben Liter dieser Lösung, die mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt war, wurden 10 g Pyrrol unter längere Zeit fortgesetztem Schütteln eingetragen. Die Flüssigkeit nimmt anfangs eine braune Färbung an, setzt nach einiger Zeit eine geringe Menge kohliger Ausscheidung ab und die Lösung wird dann hellgelb. Eine Erwärmung ist nicht zu bemerken. Nach dem Stehen über Nacht haben wir den Kolben mehrere Stunden am aufstehenden Kühler über freiem Feuer erhitzt. Bei der Aufarbeitung verfuhren wir genau wie oben beschrieben. Wir destillirten das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf und erhielten so ein Oel, das ausser unverändert gebliebenem Pyrrol wahrscheinlich auch Bromverbindungen enthält. Beim Ansäuern des Destillationsrückstandes mit verdünnter Schwefelsäure und nochmaliger Behandlung mit Wasserdampf gehen bemerkenswerthe Mengen von Brom über. Der Rückstand wird jetzt mit Aether behandelt. Die ätherische Lösung enthält einen krystallinischen, leicht gelb gefärbten Körper; derselbe lässt sich leicht reinigen durch Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser und aus Alkohol. Aus 10 g Pyrrol erhält man so 2.5 g von diesem bei 225° schmelzenden Körper, derselbe besitzt alle Eigenschaften des von uns jüngst [1]) untersuchten Bibrommaleïnimids. Die Analyse ergab:

1.2430 g Substanz gaben 0.8596 g Kohlensäure und 0.0554 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_4Br_2O_2NH$
C	18.86	18.82 pCt.
H	0.49	0.39 »

Die Mutterlaugen vom Bibrommaleïnimid wurden auf dem Wasserbade eingeengt und, nachdem von den noch sich ausscheidenden geringen Imidmengen die letzte Lauge getrennt war, wurde dieselbe über Schwefelsäure im Vacuum zur Trockne gebracht. Seinem ganzen Verhalten nach besteht dieser Rückstand wahrscheinlich aus Bibrommaleïnsäure.

Aus diesem Versuche geht also hervor, dass bei der Einwirkung von unterbromigsaurem Kali auf Pyrrol das letztere hauptsächlich in Bibrommaleïnimid verwandelt wird.

Wir haben ferner noch das Studium der Einwirkung von Jod auf Pyrrol bei Gegenwart von Quecksilberoxyd unternommen und behalten uns vor, über diese Versuche sobald als möglich zu berichten.

Roma, Istituto chimico, 19. luglio 1884.

[1]) Diese Berichte XVII, 556.

413. Werner Kelbe und N. von Czarnomski: Ueber die β-m-Isocymolsulfosäure.

[Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 23. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Doebner.)

Wenn man die wässrige Lösung der α-m-Isocymolsulfosäure mit Brom (in Bromwasserstoff gelöst) bei 40° zusammenbringt, so entsteht neben einer Bromcymolsulfosäure viel Schwefelsäure und Bromcymol. [1]) Durch Auflösen dieses Bromcymols in rauchender Schwefelsäure erhält man eine zweite Bromcymolsulfosäure, die dadurch interessant ist, dass sie die β-m-Isocymolsulfosäure [2]) liefert, wenn man in ihr mittelst Natriumamalgam das Brom durch Wasserstoff ersetzt. Um die Identität der beiden Sulfosäuren mit Sicherheit zu constatiren, haben wir sowohl von der β-m-Isocymolsulfosäure, erhalten durch Auflösen von reinem m-Isocymol, als auch von der, welche entsteht, wenn man die erwähnte Bromcymolsulfosäure entbromt, eine Reihe von Salzen dargestellt und untersucht.

β-m-Isocymolsulfosäure,

erhalten durch Lösen von Cymol in Schwefelsäure.

1. β-cymolsulfosaures Baryum, $[C_{10}H_{13}SO_3]_2Ba + 8H_2O$,

erhalten durch Neutralisation der freien Säure mittelst Baryumcarbonat.

0.645 g verloren 0.133 g H_2O.
0.37 g lieferten 0.121 g SO_4Ba.

	Ber. für $8H_2O$	Gefunden
H_2O	20.36	20.62 pCt.
Ba	19.37	19.18 »

β-m-Isocymolsulfosäure,

erhalten durch Entbromen der Bromcymolsulfosäure, welche beim Lösen des α-Bromcymols in Schwefelsäure entsteht.

1. β-cymolsulfosaures Baryum, $[C_{10}H_{13}SO_3]_2Ba + 8H_2O$,

erhalten aus dem Natriumsalz und Chlorbaryum in concentrirter Lösung.

1.006 g verloren 0.2 g H_2O.
0.459 g lieferten 0.151 g SO_4Ba.

	Ber. für $8H_2O$	Gefunden
H_2O	20.36	20.38 pCt.
Ba	19.37	19.17 »

---

[1]) Diese Berichte XV, 39.

[2]) Das Cymol, welches ich anfänglich zu meinen Untersuchungen benutzte, enthielt, wie ich später in Gemeinschaft mit Hrn. Baur (diese Berichte XVI, 2562) fand, beträchtliche Mengen von Butyltoluol; die Verbindungen, die ich damals für Derivate der β-Cymolsulfosäure hielt, haben sich nachträglich als nicht ganz reine Derivate des Butyltoluols erwiesen. Kelbe.

2. β-cymolsulfosaures Kupfer, $[C_{10}H_{13}SO_3]_2Cu + 3^1/_2 H_2O$,

erhalten durch Zusammenbringen äquivalenter Mengen von Baryumsalz mit schwefelsaurem Kupfer.

0.22 g verloren 0.025 g H_2O.
0.149 g lieferten 0.022 g Cu_2S.

	Ber. für $3^1/_2 H_2O$	Gefunden
H_2O	11.41	11.59 pCt.
Cu	11.41	11.40 »

2. β-cymolsulfosaures Kupfer, $[C_{10}H_{13}SO_3]_2Cu + 3^1/_2 H_2O$,

erhalten durch Zusammenbringen äquivalenter Mengen von Baryumsalz mit schwefelsaurem Kupfer.

0.384 g verloren 0.044 g H_2O.
0.435 g lieferten 0.060 g Cu_2S.

	Ber. für $3^1/_2 H_2O$	Gefunden
H_2O	11.41	11.45 pCt.
Cu	11.41	11.1 »

3. β-cymolsulfosaures Natrium, $C_{10}H_{13}SO_3Na + 3H_2O$,

erhalten aus dem Baryumsalz mittelst Natriumcarbonat.

0.172 g verloren 0.032 g H_2O.
0.172 g lieferten 0.042 g SO_4Na_2.

	Ber. für $3H_2O$	Gefunden
H_2O	18.62	18.60 pCt.
Na	7.93	7.84 »

3. β-cymolsulfosaures Natrium, $C_{10}H_{13}SO_3Na + 3H_2O$,

erhalten aus dem α-Bromcymolsulfosaurem Natrium mittelst Natriumamalgam.

0.925 g verloren 0.174 g H_2O.
0.348 g lieferten 0.084 g SO_4Na_2.

	Ber. für $3H_2O$	Gefunden
H_2O	18.62	18.81 pCt.
Na	7.93	7.75 »

4. β-Cymolsulfamid, $C_{10}H_{13}SO_2NH_2$,

erhalten aus der freien Säure mittelst Phosphorpentachlorid und Ammoniak. Aus Alkohol umkrystallisirt. Schmelzpunkt 162° C.

0.345 g lieferten 0.023 g N.

	Berechnet	Gefunden
N	7.03	6.95 pCt.

4. β-Cymolsulfamid, $C_{10}H_{13}SO_2NH_2$,

erhalten aus dem Natriumsalz mittelst Phosphorpentachlorid und Ammoniak. Aus Alkohol umkrystallisirt. Schmelzpunkt 162° C.

0.458 g lieferten 0.031 g N.

	Berechnet	Gefunden
N	7.03	6.87 pCt.

5. β-cymolsulfosaures Blei, $[C_{10}H_{13}SO_3]_2Pb + 8H_2O$,

erhalten durch Neutralisation der freien Säure mit Bleicarbonat.

1.0855 g verloren 0.2055 g H_2O.
0.445 g lieferten 0.172 g SO_4Pb.

	Berechnet für $8H_2O$	Gefunden
H_2O	18.56	18.93 pCt.
Pb	26.54	26.29 »

6. β-cymolsulfosaures Calcium, $[C_{10}H_{13}SO_3]_2Ca + 5^1/_2 H_2O$, aus der freien Säure erhalten mittelst Calciumcarbonat.

0.506 g verloren 0.089 g H_2O.

0.38 g lieferten 0.0925 g SO_4Ca.

	Berechnet für $5^1/_2 H_2O$	Gefunden
H_2O	17.52	17.58 pCt.
Ca	7.08	7.10 »

Fügt man zu der wässrigen Lösung der β-*m*-Isocymolsulfosäure eine Lösung von Brom in Bromwasserstoffsäure und erwärmt auf etwa 40°, so verschwindet das Brom ziemlich schnell. Es entsteht auch hier Schwefelsäure, indem sich ein Bromcymol abscheidet, doch ist hier die Ausbeute an Bromcymol bei Weitem nicht so gross, als bei der Einwirkung von Brom auf die wässrige Lösung der α-*m*-Isocymolsulfosäure. Im Gegensatz dazu erhält man hier aber sehr leicht ziemlich bedeutende Mengen einer Bromcymolsulfosäure, die aus Wasser oder besser aus verdünnter Salzsäure in schönen, grossen, glänzenden Prismen krystallisirt. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel: $C_6H_2 . CH_3 . C_3H_7 . Br . SO_2OH + 3H_2O$.

0.438 g lieferten 0.100 g AgBr.

1.979 g verloren bei 120° 0.297 g H_2O.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	15.6	15.0 pCt.
Br	23.12	22.83 »

Karlsruhe, Juli 1884.

---

414. G. Lunge: Ueber das Volumgewicht des normalen Schwefelsäurehydrats.

(Eingegangen am 24. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Doebner.)

In der Sitzung der russischen chemischen Gesellschaft vom $\frac{3.}{15.}$ Mai hat Mendelejew eine Mittheilung über den in der Ueberschrift genannten Gegenstand gemacht, welche in diesen Berichten (S. 302 der Referate) in ausführlichem Auszuge wiedergegeben ist. Hiernach bezweifelt Mendelejew die Richtigkeit der von Naef und mir (diese Berichte XVI, 953) für das Volumgewicht des normalen Schwefelsäurehydrats, H_2SO_4, aufgestellten Zahl, nämlich 1.8384 bei $\frac{15^0}{4^0}$, erstens weil dieselbe von den zweimaligen Angaben Marignac's, welche von

F. Kohlrausch und Schertel bestätigt worden seien, abweiche, und zweitens, weil in unserer Abhandlung ich allein die Verantwortlichkeit für die Richtigkeit der Volumgewichts-Bestimmungen auf mich genommen hatte. Letzteres Argument ist mir unverständlich; die eben erwähnte Bemerkung besagte natürlich weiter nichts, als dass die Analysen von Naef und mir gemeinschaftlich, die physikalischen Beobachtungen aber, welche sich dafür weniger eigneten, von mir allein ausgeführt worden waren. Mendelejew scheint aber sonderbarerweise anzunehmen, dass mein damaliger Assistent Naef die Verantwortlichkeit für die letzteren habe absichtlich ablehnen wollen! Wie irrig dies ist, will ich hier nicht ausführen, wohl aber, wie irrig auch die Angabe ist, die früheren Beobachter stimmten so genau mit einander und mit den von Mendelejew veranlassten neuen Beobachtungen von Pawlow überein, während die meinigen davon »bedeutend« (so heisst es im Original, und der Berichterstatter der »Chemiker-Zeitung« giebt dies als »sehr erheblich« wieder) abwichen.

Marignac hat zweimal über das Volumgewicht des reinen Schwefelsäurehydrats gearbeitet, 1853 und 1870. Mendelejew behauptet, dass diese beiden Bestimmungen bis auf 0.0002 übereinstimmten, gelangt aber hierzu nur dadurch, dass er die Angabe Marignac's von 1853 mit »Correcturen« versieht, welche er bei der von 1870 fortlässt. Die einzige zulässige Correctur der Angabe von 1853 ist aber nur die Umänderung der Beziehung auf Wasser von 0^0 in diejenige auf Wasser von $+4^0$; im übrigen enthalten die Originalaufsätze von Marignac keinerlei Andeutung, dass bei den Angaben von 1853 andere Reductionen als bei denjenigen von 1870, für den luftleeren Raum u. dergl., vorzunehmen seien. Wir werden weiter unten sehen, dass die hierüber maassgebende Autorität, nämlich Marignac selbst, weit entfernt davon ist, seinen beiden Angaben einen so hohen Grad von Uebereinstimmung zuzumessen, als es Mendelejew thut.

Marignac's Zahlen von 1853 für die Dichte des reinen Schwefelsäurehydrats im Verhältniss zu Wasser von 0^0 sind:

bei	0^0	1.854
»	12^0	1.842
»	24^0	1.830

Hieraus folgt für $\frac{15^0}{0^0}$: 1.839 oder für $\frac{15^0}{4^0}$: 1.8389. Eigentlich kann man sogar diese einzige statthafte Correctur auch unterlassen, da die damaligen Beobachtungen Marignac's nur bis zur dritten Decimale gingen und sicher um weit mehr als 0.0001 unsicher sind. Die Beobachtungen Marignac's von 1870 gingen bis zur vierten Decimale, mit einer Genauigkeit von ± 0.0002, und sind von ihm selbst auf Wasser von 4^0 bezogen worden. Sie ergaben die Zahl 1.8372, also

eine Abweichung von 0.0017, statt der von Mendelejew angegebenen 0.0002!

Schertel giebt an, mit Marignac's erster Bestimmung genau übereinstimmende Zahlen gefunden zu haben. Derselbe hat die Güte gehabt, mir seine Originalbeobachtungen genauer mitzutheilen, und stellt sich dabei heraus, dass seine Beobachtungen nach Vornahme aller Correcturen doch von denen Marignac's etwas abweichen; übrigens geht ihre Genauigkeit nur auf ± 0.0005. Er findet danach für $\frac{15^0}{4^0}$: 1.8378.

Die Zahlen der beiden Kohlrausch gehen auf die vierte Decimale, ebenso die meinigen, für die ich, wie in der Abhandlung von Naef und mir bemerkt, auf ±0.0001 eintreten zu können glaube.

Hieraus ergeben sich nun folgende corrigirte Werthe für das Volumgewicht des Schwefelsäurehydrats bei $\frac{15^0}{4^0}$:

Marignac (1853)	1.8389,
Marignac (1870)	1.8372,
F. Kohlrausch (1878)	1.8372,
Schertel (1882)	1.8378,
W. Kohlrausch (1882)	1.8452,
Lunge und Naef (1883)	1.8384,
Pawlow (1884)	1.8371.

Eine erhebliche und über zulässige Beobachtungsfehler hinausgehende Abweichung findet sich also nur bei W. Kohlrausch, jedenfalls in Folge davon, dass er eine nicht genügend zuverlässige analytische Methode anwendete, wie Naef und ich seiner Zeit nachwiesen. Dagegen stimmt F. Kohlrausch und Pawlow mit der zweiten Zahl Marignac's; Schertel's und meine Zahl steht mitten inne. Die beiden Zahlen Marignac's weichen von einander mehr ab, als die meinige von derjenigen Pawlow's. Wo bleibt da die genaue Uebereinstimmung aller anderen Beobachtungen (abgesehen von derjenigen von W. Kohlrausch) und die »bedeutende« Abweichung der meinigen?

Da nun auf Marignac's unbestrittene grosse Autorität als genauer Beobachter auch von Mendelejew so viel Werth gelegt wird, so sei mir gestattet, aus einem Briefe jenes Forschers an mich vom 4. d. M. Folgendes mit seiner Erlaubniss anzuführen:

> »Il est parfaitement vrai que les résultats obtenus dans cette seconde série d'observations ne s'accordent pas très-exactement avec ceux de la première. Je n'y ai pas alors attaché une grande importance, mon but étant surtout de comparer les lois de dilatation de diverses solutions.«

»Il me serait impossible de dire maintenant à laquelle de ces deux observations [von 1853 und 1870] il conviendrait d'attribuer le plus de confiance. Je serais plutôt disposé de croire que celle de 1853 faite à la suite de recherches prolongées sur l'acide sulfurique ont porté sur un acide purifié par de très-nombreuses cristallisations et offrant plus de garanties de pureté que celui que j'ai préparé de nouveau en 1870. Mais d'un autre côté ces dernières observations ont été faites avec des appareils installés spécialement dans le but de déterminer les densités à des températures exactes.«

»En tout cas je ne puis pas considérer les résultats de ces observations comme pouvant servir à contrôler celles que vous avez faites en vous entourant des précautions les plus minutieuses et qui me paraissent offrir les plus grandes garanties d'exactitude.«

Hiernach wird wohl der aus Mendelejew's Mittheilung zu folgernde Vorwurf, dass meine Beobachtungen ungenau gewesen seien, überhaupt und im Besonderen, so weit es sich auf Nichtübereinstimmung mit Marignac's Resultaten bezieht, als abgethan angesehen werden können.

Zürich, technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

---

415. B. Tollens: Ueber die Circularpolarisation des Rohrzuckers. III.

(Eingegangen am 23. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Doebner.)

Vor circa 8 Jahren haben gleichzeitig Schmitz[1]) und ich[2]) eine Reihe von Bestimmungen der specifischen Drehung des Rohrzuckers in Lösungen verschiedener Concentration ausgeführt, welche Beobachtungen das jetzt allgemein angenommene Resultat ergeben haben, dass der Rohrzucker wie eine Reihe anderer von Landolt untersuchter Stoffe und wie die Dextrose keine unveränderliche specifische Drehung besitzt, dass letztere vielmehr mit zunehmender Concentration abnimmt, so dass sie von $66^1/_2{}^0$ der 10procentigen Lösungen mit zunehmender Concentration durch 66^0, $65^1/_2{}^0$ bis zu circa 64^0 bei 100procentiger Lösung, d. h. wasserfrei gedachtem Zucker sinkt.

---

[1]) Diese Berichte X, 1414.
[2]) Diese Berichte X, 1403; XI, 1800.

Ueber die Drehung sehr verdünnter Lösungen verschiedener Substanzen, u. a. des Rohrzuckers, hatte Hesse[1]) bereits früher Untersuchungen angestellt, aus welchen hervorgegangen war, dass 1—3 procentige Lösungen des Rohrzuckers eine specifische Drehung von $(\alpha)D$ = circa 68° besitzen, dass das Drehungsvermögen dieses Zuckers also bei starker Verdünnung nicht unbedeutend steigt.

Sehr verdünnte Lösungen hatten weder Schmitz noch ich genau untersucht, weil die selbst mit den besten damals bekannten Instrumenten nicht zu vermeidenden Beobachtungsfehler der Drehung der betr. Lösungen bei der Berechnung auf specifisches Drehvermögen einen um so störenderen Einfluss haben, je geringer der Procentgehalt der Lösung ist; so hat z. B. ein Fehler von nur einer Minute bei Untersuchung einer 1procentigen Lösung im 200 mm-Rohr eine Differenz der specifischen Drehung von gegen 50 Minuten zur Folge, und, wie eine Betrachtung der früheren Beobachtungsserien zeigt, ist es weder Schmitz noch mir möglich gewesen, Differenzen von mehreren Minuten auszuschliessen, so dass wir unseren eigenen mit Lösungen von weniger als 8—10 pCt. Gehalt angestellten Beobachtungen keinen Werth beigelegt und einstweilen z. Th. Hesse's Schlussfolgerungen angenommen hatten.

Seit jener Zeit sind nun die Apparate bedeutend verbessert worden, dem damals fast allgemein in Gebrauch befindlichen, auch von Hesse benutzten Wildt'schen Apparate, welcher übrigens gegen den ursprünglichen Mitscherlich'schen Apparat einen grofsen Fortschritt bildet, sind die Halbschattenapparate, und hier besonders der Laurent'sche, gefolgt, und in neuester Zeit ist, als den letzteren übertreffend, der Lippich'sche Apparat empfohlen[2]) und auch an dem Landolt-schen[3]) neuen Apparate (s. u.) angebracht.

Der Laurent'sche Apparat schien allen Ansprüchen an Genauigkeit der Ablesung zu genügen, indem bei unmittelbar nach einander wiederholten Ablesungen mit derselben Lösung die Differenzen auf wenige Minuten gesunken sind, so dass, wie man denken sollte, das Mittel von 5—10 Ablesungen der Wahrheit auf 1—2 Minuten nahe sein musste.

Leider hat sich aber weiter gezeigt, dass bei nach einiger Zeit wiederholten Beobachtungen die Resultate von den früher erhaltenen zuweilen um 5 Minuten abweichen, ja dass sogar die Nullpunkte bei

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 176, S. 89, 189.

[2]) Lotos, Jahrb. für Naturwissenschaften. Neue Folge, 2. Bd., S. 45. Prag 1882.

[3]) Zeitschr. d. Ver. für die Rübenzucker-Industrie des deutschen Reiches 1873. S. 703.

zu verschiedenen Zeiten wiederholten Ablesungen ähnliche Schwankungen ergeben.[1])

Wie das Arbeiten mit dem Apparate zeigt, und wie Landolt[2]) näher nachgewiesen hat, beruhen die Schwankungen besonders auf kleinen Verschiedenheiten in der Stellung und der Natur der Natriumflamme, welche bald die rechte, bald die linke Hälfte des Beobachtungsfeldes mehr beleuchtet, also etwas heller erscheinen lässt.

Dieser störende Umstand ist nun bei dem nach Landolt's Angaben von Schmidt und Haensch construirten Apparat (s. o.) auf vortreffliche Weise dadurch vermieden worden, dass man an dem Apparate mit Hülfe des das leere und das gefüllte Rohr tragenden Schlittens momentan eine Auswechselung der Röhren vornehmen kann, während welcher Zeit die Flamme keine nennenswerthe Aenderung zeigt. Ferner ist der Lippich'sche Polarisator statt des Laurent'schen daran befindlich.

Mit diesem bis 500 mm lange Röhren tragenden Apparate konnte man hoffen, die Genauigkeit der Beobachtungen so zu steigern, dass auch die für die specifischen Drehungen sehr verdünnter Lösungen erhaltenen Zahlen eine gewisse Verlässlichkeit besitzen.

Beim Arbeiten mit diesem Apparate befriedigten mich zuerst die erhaltenen Gesichtsfelder nicht, denn auch bei guter Beleuchtung durch den Müncke'schen Brenner[3]) zeigte sich eine gewisse Differenz der Nüance der beiden Hälften, welche in der Gleichheitsstellung blieb, so dass es mir nicht möglich war, zur Gewissheit über die wirklich erreichte Einstellung zu kommen. Dieser störende Umstand verminderte sich etwas, als ich kleine Verbesserungen, wie Schwärzung der freien Langseite des feststehenden halben Prismas, Veränderung einiger Blenden und der Beleuchtungslinse anbringen liess, sie blieb aber trotz stets vorgelegter Chromatplatte bestehen[4]) und ich sah, dass ich nicht weiter als mit den früheren Apparaten kommen würde (s. Serien II und III der Tabelle I). Hierauf befestigte ich den Laurent'schen Polarisator meines kleineren Apparates statt des Lippich'schen an dem neuen Apparate und erhielt ein, was die Farbennüance betrifft, tadelloses, jedoch etwas kleines Bild, und als dem Apparat ein seiner Grösse entsprechender Laurent'scher Polarisator von Schmidt und

---

[1]) Landolt, Ann. Chem. Pharm. 197, S. 297; s. a. Tollens, diese Berichte XI, 1804.

[2]) Zeitschr. d. Ver. für die deutsche Rübenzucker-Industrie 1883, S. 704.

[3]) Zeitschr. d. Ver. für die deutsche Rübenzucker-Industrie 1883, S. 708.

[4]) Worauf das Auftreten dieser geringen Farbenreste beruht, weiss ich nicht, es ist zu hoffen, dass letztere beseitigt werden, damit die übrigen Vortheile des neuen Polarisators zur Geltung kommen können.

Haensch eingesetzt war, erwies er sich als ein wirklich vorzügliches Instrument.

Besonders nachdem man einige Einstellungen gemacht hat, verliert man vollständig den Eindruck von Differenzen der Nüance und sieht völlige Gleichheit der Gesichtsfelder, und zwar bei empfindlicher Stellung des polarisirenden Nicols und nicht gar zu starker Drehung sowohl bei vorgelegter als auch bei fortgedrehter Chromatplatte.

Den zu dieser Arbeit nöthigen Zucker habe ich neu durch zweimaliges Umkrystallisiren von Hutzucker mittelst Lösen in Wasser und Zusatz von Alkohol hergestellt; er wurde mit Alkohol gewaschen, nach dem Absaugen bei gewöhnlicher Temperatur und unmittelbar vor dem Abwägen einige Stunden bei 60—70° getrocknet.

Die Ablesungen wurden stets zu je 5 in beiden Stellungen des Analysators ausgeführt, und zwar sowohl bei gefülltem als auch bei leerem Rohre; von solchen Serien wurden besonders bei verdünnten Lösungen stets mehrere ausgeführt.

Es sei erlaubt, eine der Serien als Beispiel in extenso hier mitzutheilen.

I. Leeres Rohr.	II. Gefülltes Rohr.
359.98°	353.20°
360.01°	353.18°
360.02°	353.18°
360.01°	353.17°
360.01°	353.19°
IV. 180.01°	III. 173.19°
180.01°	173.20°
180.00°	173.19°
180.00°	173.17°
180.00°	173.17°

Durchschnitte und Differenzen.

Leeres Rohr .	360.006°	180.004°
Gefülltes Rohr	353.184°	173.184°
	6.822°	6.820°

Mittel: 6.821°.

Ich glaube nicht, dass man augenblicklich eine grössere Genauigkeit erreichen kann.

In der folgenden Tabelle finden sich die Resultate sämmtlicher von mir ausgeführter Beobachtungen niedergelegt, und zwar Beobachtungen mit 1—2procentigen, bis 10procentigen Lösungen, und ferner auch die Resultate der Untersuchung einer 35procentigen und einer 67procentigen Lösung:

1. Reihenfolge der Ausführung der Untersuchungen	2. Zucker p	3. Lösung p + q	4. Procentgehalt der Lösung	5. Spec. Gewicht d^{20}_{4}	6. Ablenkung α	7. Spec. Drehung $(\alpha)D$	8. Mittel von $(\alpha)D$ / Länge des Rohres	9. Spec. Gewicht auf Wasser von 20° berechnet	10. Bemerkungen
VII.	0.6736	60.8910	1.1062	1.00261	3.700°	66.734°	66.341°	1.00433	Alle Serien, bei welchen keine Bemerkung, sind mit Landolt-Laurent's-Apparat ausgeführt.
	—	—	—	—	3.707°	66.860°	(499.9 mm)	—	
	—	—	—	—	3.681°	66.393°	—	—	
	—	—	—	—	3.666°	66.121°	—	—	
	—	—	—	—	3.646°	66.761°	—	—	
	—	—	—	—	3.669°	66.176°	—	—	
IX.	0.9965	59.4261	1.6767	1.00462	5.567°	66.090°	66.499°	1.00636	
	—	—	—	—	5.587°	66.343°	(499.9 mm)	—	
	—	—	—	—	5.616°	66.688°	—	—	
	—	—	—	—	5.638°	66.950°	—	—	
	—	—	—	—	5.594°	66.427°	—	—	
	—	—	—	—	5.600°	66.498°	—	—	
IV.	1.1885	59.8134	1.9870	1.00593	6.596°	66.013°	66.276° [1]	1.00767	Landolt-Lippich's-Apparat mit kleinem Laurent-Polarisator.
	—	—	—	—	6.600°	66.053°	(499.9 mm)	—	
	—	—	—	—	6.588°	65.933°	—	—	
	—	—	—	—	6.599°	66.043°	—	—	
	—	—	—	—	6.641°	66.463°	—	—	
	—	—	—	—	6.616°	66.214°	—	—	
	—	—	—	—	6.623°	66.283°	—	—	
VIII.	1.2726	62.2749	2.0435	1.00609	6.821°	66.367°	66.429°	1.00783	
	—	—	—	—	6.824°	66.396°	(499.9 mm)	—	
	—	—	—	—	6.837°	66.523°	—	—	

[1]) Die Serien 1—4 sind bei einer Stellung des Laurent'schen Polarisators ausgeführt, zu den Serien 5, 6, 7 ist der Polarisator stets etwas um seine Achse gedreht worden, ich habe deshalb aus 1—4 das Mittel und aus diesem mit 5, 6, 7 das Generalmittel berechnet.

1. Reihenfolge d. Ausführung der Untersuchungen	2. Zucker p	3. Lösung p + q	4. Procentgehalt der Lösung	5. Spec. Gewicht d_4^{20}	6. Ablenkung α	7. Spec. Drehung (α)D	8. Mittel von (α)D / Länge des Rohres	9. Spec. Gew. auf Wasser von 20° berechnet	10. Bemerkungen
VI.	1.8261	60.0279	3.04209	1.01006	10.189°	66.334°	66.198°	1.01181	
	—	—	—	—	10.160°	66.146°	(499.9 mm)	—	
	—	—	—	—	10.155°	66.113°	—	—	
II.	2.8379	56.9288	4.9850	1.01787	16.838°	66.383°	66.450°	1.01964	Landolt-Lippich's grosser Apparat.
	—	—	—	—	16.860°	66.470°	(499.9 mm)	—	
	—	—	—	—	16.867°	66.498°	—	—	
III.	4.1377	60.4687	6.8427	1.02515	23.358°	66.610°	66.482°	1.02696	
	—	—	—	—	23.299°	66.443°	(499.9 mm)	—	
	—	—	—	—	23.282°	66.394°	—	—	
V.	5.4375	60.4071	9.0014	1.03408	30.930°	66.472°	66.458°	1.03591	
	—	—	—	—	30.917°	66.445°	(499.9 mm)	—	
I.	7.9900	80.7370	9.8963	1.03777	13.65°	66.454°	66.454°	1.03959	Laurent's kleiner Apparat.
	—	—	—	—	—	—	(200 mm)	—	
X.	24.0780	69.0473	34.8717	1.15088	106.516°	66.385°	66.397°	1.15304	
	—	—	—	—	(399.8 mm)	—	—	—	
	—	—	—	—	53.239°	66.373°	—	—	
	—	—	—	—	53.271°	66.413°	—	—	
	—	—	—	—	(199.86 mm)	—	—	—	
XI.	40.0460	59.3678	67.4507	1.33202	176.63°	65.557°	65.529°	1.33470	
	—	—	—	—	(100 + 199.86 mm)	—	—	—	
	—	—	—	—	117.720°	65.554°	—	—	
	—	—	—	—	117.640°	65.510°	—	—	
	—	—	—	—	(199.86 mm)	—	—	—	
	—	—	—	—	58.910°	65.564°	—	—	
	—	—	—	—	58.854°	65.503°	—	—	
	—	—	—	—	58.840°	65.487°	—	—	
	—	—	—	—	(100 mm)	—	—	—	

In Col. 1 findet sich die Reihenfolge, in welcher die Lösungen bereitet und untersucht sind.

In Col. 6 die Mittelzahlen der angestellten Serien mit je 20 Ablesungen (10 mit leerem, 10 mit gefülltem Rohr).

In Col. 7 die aus den vorhergehenden Daten berechneten specifischen Drehungen.

In Col. 8 die Generalmittel der letzteren, nebst der Länge des angewandten Rohres.

In Col. 9 das auf Wasser von 20° ohne Berücksichtigung des Gewichts der Luft berechnete specifische Gewicht der Lösungen.

Beim Vergleichen der Zahlen der vorstehenden Tabelle sieht man sofort, dass selbst diejenigen der verdünntesten Lösungen eine für die angegebenen Verhältnisse genügende Uebereinstimmung zeigen, ferner aber auch, dass die verdünnten Lösungen keine stärkere Drehung besitzen als die 10 procentigen, denn es sind resp. 66.198—66.499° für 1—5procentige Lösungen gefunden gegen 66.454 bis 66.482° der 10procentigen Lösungen, somit ist eher eine kleine Verminderung der Drehung constatirt als eine Vermehrung.

Hieraus glaube ich den bestimmten Schluss ziehen zu dürfen, dass die specifische Drehung von Rohrzuckerlösungen von grosser Verdünnung demselben Gesetze folgen wie solche von grösserer Concentration, und dass demzufolge nur ein Ausdruck für die specifische Drehung des Rohrzuckers in jeder Concentration existirt.

In der That ergiebt sich auch für diese verdünnten Lösungen eine so gute Uebereinstimmung mit der aus den Beobachtungen, welche ich früher mit concentrirten Lösungen angestellt habe, berechneten Formel II [1]):

$$(\alpha)\, D = 66.386 + 0.015035\, P - 0.0003986\, P_2\,,$$

wie nur erwartet werden kann, und zu dieser Formel passen ebenfalls wieder die jetzt von mir mit concentrirten Lösungen erhaltenen Resultate, wie die folgende Tabelle II zeigt:

[1]) Diese Berichte X, 1410.

Tabelle II.

Reihenfolge der Untersuchungen	Procentgehalt P	[α]D gefunden	[α]D berechnet	Differenz
VII.	1.1062	66.341°	66.402°	— 0.061°
IX.	1.6767	66.499	66.410	+ 0.089
IV.	1.9870	66.276	66.414	— 0.148
VIII.	2.0435	66.429	66.415	+ 0.014
VI.	3.0421	66.198	66.428	— 0.229
II.	4.9850	66.450	66.451	— 0.001
III.	6.8427	66.482	66.470	+ 0.012
V.	9.0014	66.458	66.489	— 0.031
I.	9.8963	66.454	66.496	— 0.042
X.	34.8717	66.397	66.426	— 0.029
XI.	67.4507	65.529	65.587	— 0.058

Folglich kann man einstweilen meine Formel II (oder auch die wenig davon abweichende Formel von Schmitz) für alle Concentrationen der Rohrzuckerlösungen annehmen, hiernach ist die specifische Drehung oder [α]D, wenn P = 0 oder q = 100 ist, d. h. in unendlicher Verdünnung 66.386°, wenn P = 10, ist [α]D = 66.496°, wenn P = 18.8598, erreicht sie den höchsten Betrag, nämlich 66.528°, um bei P = 37.7196 auf 66.386° zurück und bei P = 100 auf 63.903° (nach Schmitz 64.156°) zu sinken. Will man das eigenthümliche Vermindern von [α]D unterhalb 10—18 pCt. nicht zulassen, so mag man 66.5 als Ausdruck für [α]D unterhalb 18 pCt. annehmen. Die hiermit etwa zu begehenden Fehler liegen innerhalb der Versuchsfehler der meisten Apparate.

Eine ganz ähnliche Versuchsreihe wie die soeben beschriebene habe ich mit Dextrose angestellt; ich denke, die ausführlichen Resultate in kurzer Zeit mitzutheilen, und begnüge mich heute mit der Angabe, dass auch bei der Dextrose für sehr verdünnte Lösungen dasselbe Gesetz gilt wie für concentrirtere, und dass die specifische Drehung mit fortschreitender Verdünnung nicht zunimmt, sondern vielmehr sich noch etwas vermindert.

Göttingen, im Juli 1884.

---

416. H. B. Hill und C. R. Sanger: Ueber substituirte Brenzschleimsäuren.

(Eingegangen am 29. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Doebner.)

Vor einiger Zeit hat Tönnies[1]) eine bei 184—186° schmelzende Dibrombrenzschleimsäure, welche er durch die Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf das Brenzschleimsäuretetrabromid erhielt, beschrieben, ohne jedoch auf die von ihm zu ihrer Darstellung gewählten Bedingungen näher einzugehen. Giesst man eine alkoholische Lösung des Tetrabromids langsam unter Vermeidung jeder grossen Temperaturerhöhung in überschüssige starke alkoholische Natronlauge ein, so erhält man die in Alkohol schwer löslichen Natronsalze zweier Dibrombrenzschleimsäuren, welche sich durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Kalksalze ohne Schwierigkeit von einander scheiden lassen. Die eine Säure, deren Kalksalz in Wasser leichter löslich ist, schmilzt bei 192°, während der Schmelzpunkt der zweiten, ein sehr schwer lösliches Kalksalz bildende Säure, bei 168° liegt. Ohne Zweifel hatte Tönnies die erste Säure in den Händen, die jedoch mit etwas der zweiten Säure noch verunreinigt war.

Die aus dem leichter löslichen, mehrfach umkrystallisirten Kalksalze dargestellte, bei 192° schmelzende Dibrombrenzschleimsäure ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in heissem und scheidet sich beim Erkalten der heiss gesättigten wässerigen Lösung in kleinen, sternförmig gruppirten flachen Nadeln aus. Sie löst sich leicht in Alkohol oder Aether, ziemlich leicht in kochendem Benzol oder Chloroform, in Schwefelkohlenstoff oder Ligroïn ist sie sehr schwer löslich. Die aus siedendem Wasser umkrystallisirte Säure ergab:

	Ber. für $C_5H_2Br_2O_3$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	22.22	22.02	—	pCt.
H	0.74	0.79	—	»
Br	59.26	59.33	59.40	»

In heisser verdünnter Salpetersäure (1 : 5) löst sich diese Dibrombrenzschleimsäure beim Erwärmen unter Kohlensäureentwickelung auf. Wird die klare Flüssigkeit nach beendeter Einwirkung mit Aether ausgeschüttelt, der Aether abdestillirt und der weisse feste Rückstand mit kaltem Wasser behandelt, so bleibt Mucobromsäure ungelöst, während Dibrommaleïnsäure in Lösung geht. Die aus heissem Wasser umkrystallisirte Mucobromsäure schmolz bei 120—121° und gab bei der Analyse den richtigen Bromgehalt.

	Ber. für $C_4H_2Br_2O_3$	Gefunden.
Br	62.01	61.90 pCt.

[1]) Diese Berichte XI, 1088.

Die von der Mucobromsäure abfiltrirte wässerige Lösung wurde mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, mit Alkohol gefällt, und das so erhaltene Barytsalz aus Wasser umkrystallisirt. Das an der Luft getrocknete Salz ergab:

	Berechnet für $BaC_4Br_2O_4 . 2H_2O$	Gefunden
Ba	30.78	30.80 pCt.

Die aus diesem Barytsalze gewonnene Säure wurde durch Sublimation in das Anhydrid übergeführt, welches bei 114—115° schmolz.

Durch die Einwirkung von Bromwasser auf die von ihm dargestellte Dibrombrenzschleimsäure hat Tönnies[1]) einen bei 88° schmelzenden, in Wasser leicht löslichen Körper erhalten, welchen er für den Aldehyd der Dibromfumarsäure hielt. Obwohl wir auch einen Körper von ähnlichen Eigenschaften und Zusammensetzung durch die Einwirkung von Bromwasser auf unsere Säure in kleinen Mengen erhalten haben, ist es uns doch bis jetzt nicht gelungen, die zu seiner glatten Bildung und Reindarstellung erforderlichen Bedingungen zu finden. Wir haben jedoch constatiren können, dass unter Umständen die Reaktion zum Theil auf ganz andere Weise verläuft. Als wir ein Molekül Brom langsam durch einen Luftstrom zu der in Wasser vertheilten Säure zuführten, blieb ein beträchtlicher Theil derselben unverändert (Schmp. 191°) und zugleich war Tetrabromfurfuran nach der Gleichung

$$C_5H_2Br_2O_3 + 2Br_2 = C_4Br_4O + CO_2 + 2HBr$$

entstanden. Das aus Alkohol umkrystallisirte Tetrabromfurfuran schmolz bei 64—65° und zeigte den richtigen Bromgehalt.

	Ber. für C_4Br_4O	Gefunden.
Br	83.33	83.52 pCt.

Die bei 168° schmelzende Dibrombrenzschleimsäure, welche bei der Zersetzung des Brenzschleimsäuretetrabromids neben der höher schmelzenden Säure in noch grösserer Menge gebildet wird, lässt sich einfacher direkt aus der Brenzschleimsäure gewinnen. Lässt man etwas mehr als 2 Moleküle Brom auf trockene Brenzschleimsäure einwirken und erwärmt schliesslich auf dem Wasserbade, bis die Bromwasserstoffentwickelung nachgelassen hat, so enthält das schwerflüssige Reaktionsprodukt neben etwas Dibrombrenzschleimsäure grössere Mengen des Bromids derselben. Das dickflüssige Oel wird mit kaltem Wasser durchgeschüttelt, mit heissem Wasser behandelt und die gebildete Säure durch Ueberführen in das schwer lösliche Kalksalz gereinigt. Die Reaktion ist keineswegs glatt, es entwickelt sich Kohlensäure und es bildet sich in bedeutender Menge Dibrommaleïnsäure.

[1]) Diese Berichte XII, 1202.

Man erhält jedoch immerhin etwa 50 pCt. der angewendeten Brenzschleimsäure von guter bei 165° schmelzender Säure. Die durch Umkrystallisiren des Kalksalzes weiter gereinigte, schliesslich aus Benzol umkrystallisirte Säure schmolz bei 167—168°. Diese Dibrombrenzschleimsäure ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich. Aus einer heissen wässerigen Lösung scheidet sie sich in kleinen, schiefen Prismen aus, die jedoch in der Regel charakteristische Zwillingsformen bilden. In Alkohol oder Aether ist sie leicht löslich, ziemlich leicht in kochendem Benzol oder Chloroform, schwer löslich in Ligroïn oder Schwefelkohlenstoff. Die aus Benzol umkrystallisirte Säure ergab:

	Ber. für $C_5H_2Br_2O_3$	Gefunden I.	II.	III.	
C	22.22	22.24	—	—	pCt.
H	0.74	0.81	—	—	»
Br	59.26	59.09	59.39	59.14	»

Diese Dibrombrenzschleimsäure wird beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure leicht oxydirt. Nach beendeter Einwirkung haben wir durch Ausschütteln mit Aether eine in Wasser sehr leicht lösliche Säure erhalten, welche die Zusammensetzung und den Schmelzpunkt (174—175°) der Monobromfumarsäure zeigte.

	Ber. für $C_4H_3BrO_4$	Gefunden
Br	41.03	41.28 pCt.

Da die Zersetzung mit Brom ein Derivat der Maleïnsäure liefert, ist die Monobromfumarsäure in diesem Falle ohne Zweifel aus der zuerst gebildeten Monobrommaleïnsäure entstanden. Läst man zwei Moleküle Brom auf ein Molekül der in Wasser vertheilten Säure einwirken, so bildet sich unter Kohlensäureentwickelung das Monobrommaleïnsäuredibromid nach der Gleichung:

$$C_5H_2Br_2O_3 + 2Br_2 + H_2O = C_4HBr_3O_2 + CO_2 + 3HBr.$$

Diese Reaktion scheint am Glattesten zu verlaufen, wenn man das Brom rasch zusetzt. Es bildet sich alsdann ein rothes Oel, welches nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus Ligroïn kann der Körper ohne Schwierigkeit gereinigt werden.

	Ber. für $C_4HBr_3O_2$	Gefunden			
C	14.95	14.91	—	—	pCt.
H	0.31	0.35	—	—	»
Br	74.76	74.50	74.61	74.52	»

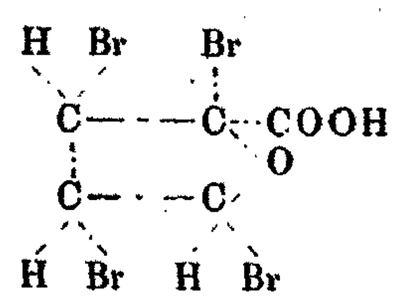
Das Monobrommaleïnsäuredibromid bildet centimeterlange, weisse, dicke Nadeln, die bei 55° schmelzen. Beim langsamen Verdunsten der Lösung in Ligroïn kann es in gut ausgebildeten, prismatischen Krystallen erhalten werden. In Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol oder

Schwefelkohlenstoff ist es sehr leicht löslich, etwas schwerer in kaltem Ligroïn. Von Wasser wird es auch beim Erwärmen nur langsam angegriffen. Beim längeren Kochen mit Wasser erhielten wir ein Gemisch, welches nach Eigenschaften und Schmelzpunkten zu urtheilen, Monobromfumarsäure, Monobrommaleïnsäure und gewöhnliche Dibrombernsteinsäure enthielt. Wir zersetzten es also durch verdünnte Kalilauge und erhielten auf diese Weise eine einheitliche Säure, welche bei 126—127° schmolz und die Zusammensetzung der Monobrommaleïnsäure zeigte.

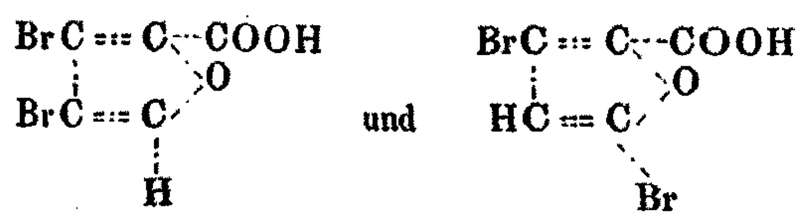
Ber. für $C_4H_3BrO_4$		Gefunden
Br	41.03	40.82 pCt.

Die Oxydationsprodukte der beiden Dibrombrenzschleimsäuren lassen kaum einen Zweifel über die Stellung der von ihnen enthaltenen Bromatome.

Nimmt man für das Brenzscheimsäuretetrabromid die Formel



an, so findet die Bildung der beiden Dibrombrenzschleimsäuren, sowie die Entstehung der von uns beobachteten Oxydationsprodukte ihre einfachste Erklärung in den Formeln:



Wir möchten daher die bei 192° und bei 168° schmelzenden Säuren als die $\beta\gamma$ bezw. $\beta\delta$-Dibrombrenzschleimsäuren bezeichnen.

Mit Zinkstaub in ammoniakalischer Lösung behandelt, liefern die beiden Dibrombrenzschleimsäuren dasselbe Produkt, die β-Monobrombrenzschleimsäure, welche aus Wasser umkrystallisirt, feine verfilzte bei 128—129° schmelzende Nadeln bildet.[1])

[1]) Wir haben uns vergeblich bemüht, die bei 156—157° schmelzende (Gazzetta Chimica VIII, 297) Monobrombrenzschleimsäure von Schiff und Jassman darzustellen. Wir erhielten ausser der bei 183—184° schmelzenden Monobrombrenzschleimsäure nur die beiden Dibrombrenzschleimsäuren und unveränderte Brenzschleimsäure.

Ber. für $C_5H_3BrO_3$		Gefunden		
C	31.41	31.26	—	pCt.
H	1.57	1.72	—	»
Br	41.89	41.95	41.88	»

Die neue Säure löst sich ziemlich leicht in kaltem Wasser, noch leichter beim Erwärmen. In Aether oder Alkohol ist sie leicht löslich, etwas schwerer in Chloroform, Benzol oder Ligroïn. Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, lieferte sie die bei 176—177° schmelzende Monobromfumarsäure.

Ber. für $C_4H_3BrO_4$		Gefunden
Br	41.03	41.04 pCt.

Die Einwirkung von Brom haben wir noch nicht genauer studirt.

Die bei 183—184° schmelzende δ-Monobrombrenzschleimsäure verbindet sich leicht mit Brom und bildet ein bei etwa 170° unter Zersetzung schmelzendes Additionsprodukt. Wird dasselbe mit alkoholischer Kalilauge behandelt, so bildet sich in glatter Weise Tribrombrenzschleimsäure. Da bei der Bildung des Brenzschleimsäuretetrabromids die Entstehung von Substitutionsprodukten nicht zu vermeiden ist, so bildet sich bei der Darstellung der Dibrombrenzschleimsäure aus dem rohen Tetrabromid auch die Tribrombrenzschleimsäure in kleiner Menge. Die durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol und Wasser gereinigte Säure ergab:

Ber. für $C_5HBr_3H_3$		Gefunden		
C	17.20	17.02	—	pCt.
H	0.28	0.36	—	»
Br	68.77	68.79	68.90	»

In kaltem Wasser ist die Tribrombrenzschleimsäure sehr schwer löslich, schwer löslich auch in kochendem Wasser. Aus einer heiss gesättigten wässrigen Lösung scheidet sie sich in kleinen sternförmig gruppirten, bei 218—219° schmelzenden Nadeln ab. In Aether oder Alkohol ist sie leicht löslich, mässig löslich in Benzol oder Chloroform, fast unlöslich in Ligroïn oder Schwefelkohlenstoff.

Von verdünnter Salpetersäure (1 : 5) wird sie nur wenig angegriffen, von einer stärkeren Säure (1 : 2) wird sie dagegen beim Kochen in die Dibrommaleïnsäure übergeführt. Die mittelst Aether ausgezogene Säure schmolz bei 125° und lieferte beim Erhitzen das bei 114—15° schmelzende Anhydrid. Das aus Wasser umkrystallisirte, an der Luft getrocknete Baryumsalz ergab.

Ber. für $BaC_4Br_2O_4 . 2H_2O$		Gefunden
Ba	30.78	30.91 pCt.

Durch die Einwirkung von wässerigem Brom haben wir das Tetrabromfurfuran nach der Gleichung:

$$C_5HBr_3O_3 + Br_2 = C_4Br_4O + CO_2 + HBr$$

erhalten. Die aus Alkohol umkrystallisirte Substanz schmolz bei 63—64° und ergab bei der Analyse:

	Ber. für C_4Br_4O	Gefunden
Br	83.33	83.68 pCt.

Aus der wässerigen Lösung haben wir eine kleine zur Analyse nicht hinreichende Menge Dibrommaleïnsäure erhalten, welche durch den Schmelzpunkt (114—115°) ihres Anhydrids erkannt wurde.

Cambridge, Harvard College, U. S. A., 30. Juni 1884.

---

417. C. Willgerodt und E. Hüetlin: Ueber Darstellung und Eigenschaften der *p*- und *o*-Nitrophenyläther des *α*-Dinitrophenols und der Pikrinsäure.

(Eingegangen am 29. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Doebner.)

Die folgenden vier Aether wurden von uns in der Weise dargestellt, dass wir alkoholische Lösungen von *α*-Dinitrochlorbenzol und Pikrylchlorid auf *p*- und *o*-Nitrophenolkalium einwirken liessen. Die Umsetzungen der auf einander einwirkenden Verbindungen vollziehen sich nach den Verhältnissen ihrer Molekulargewichte. Zu der Aetherbildung erfordert 1 g *α*-Dinitrochlorbenzol 0.88 g, 1 g Pikrylchlorid dagegen 0.72 g Mononitrophenolkalium. Die Aether des *α*-Dinitrophenols lassen sich nur bei höherer Temperatur und höherem Drucke in zugeschlossenen Gefässen erzeugen. Es wurde von uns constatirt, dass die Umsetzung der in Glasröhren zusammengebrachten Körper erst dann eine vollständige war, wenn 5—6 Stunden lang auf 150—160° erhitzt wurde. Weit leichter entstehen die Pikrinsäureäther, indem man die Nitrophenolate mit einer alkoholischen Pikrylchloridlösung übergiesst und am Rückflusskühler kocht.

Ausser Chlorkalium entstehen bei der angedeuteten Aetherificirung nur dann noch andere Nebenprodukte, wenn man die Nitrophenole bei der Phenolatbildung mit Kalilauge übersättigt hat. Das überschüssige Kaliumhydroxyd veranlasst zunächst das Entstehen von Kaliumalkoholat und dann weiter das Auftreten von *α*-Dinitrophenyläthyläther (Schmp. 86°) und Pikrinsäureäthyläther (Schmp. 83°). Beide Aether lassen sich von den Hauptprodukten leicht trennen, weil sie

in Alkohol löslicher sind als die letzteren und somit in den Mutterlaugen verbleiben.

Die Mononitrophenyläther der Pikrinsäure werden von Kalilauge langsam in der Kälte, rasch beim Kochen zersetzt, und beim Erkalten scheidet sich pikrinsaures Kalium in den charakteristischen langen Nadeln aus, während Nitrophenolkalium in Lösung bleibt. Die Aether des α-Dinitrophenols sind beständiger als die der Pikrinsäure, lassen sich jedoch ebenfalls durch längeres Kochen mit Laugen verseifen.

1. Der α-Dinitrophenyl-p-nitrophenyläther,

$$(N\overset{4}{O_2})(N\overset{2}{O_2})H_3C_6 . \overset{1}{O} . C_6H_4N\overset{4}{O_2},$$

schmilzt bei 114° und krystallisirt aus mit Wasser getrübten alkoholischen Lösungen in dünnen, wasserhellen, irregulären sechseitigen Täfelchen, die dem blossen Auge als Nadeln erscheinen. Chloroform, Benzol, Eisessig und Aceton lösen diesen Aether schon in der Kälte auf, und beim Verdunsten der Lösungsmittel hinterbleibt er in Form öliger Tropfen, die erst nach längerer Zeit in den krystallinischen Zustand übergehen. In Aether ist diese Verbindung schwer, in Petroläther nicht löslich.

Dass ein Trinitrophenyläther in der beschriebenen Substanz vorlag, wurde durch folgende Analysen bewiesen:

	Gefunden	Berechnet
C	46.84	47.21 pCt.
H	2.7	2.29 »
N	14.08	13.77 »

2. Der α-Dinitrophenyl-o-nitrophenyläther,

$$(N\overset{4}{O_2})(N\overset{2}{O_2})H_3C_6 . \overset{1}{O} . C_6H_4N\overset{2}{O_2},$$

schmilzt bei 119° und krystallisirt aus Alkohol in kleinen Nädelchen. Gegen alle oben angeführten Lösungsmittel verhält sich diese Verbindung fast genau so wie der isomere p-Nitrophenyläther. Aus der ätherischen Lösung scheidet er sich indessen in Form flechtenartiger Gebilde aus; beim Verdunsten der übrigen Lösungsmittel wurde der Körper sofort im festen Zustande und zwar in Form wohlausgebildeter Prismen erhalten.

Die Formel des Aethers wurde durch Analysen festgestellt.

	Gefunden	Berechnet
C	47.36	47.21 pCt.
H	2.54	2.29 »
N	13.69	13.77 »

3. Der Pikrinsäure-*p*-nitrophenyläther,

$$(N\overset{6}{O}_2)(N\overset{4}{O}_2)(N\overset{2}{O}_2)H_2C_6 . \overset{1}{O} . C_6H_4N\overset{4}{O}_2,$$

lieferte bei der Verbrennung 40.84 statt 41.14 pCt. Kohlenstoff und 2.48 statt 1.71 pCt. Wasserstoff. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt bei 153° und sie krystallisirt aus Alkohol in dünnen, wasserhellen, kleinen Blättchen, die, wenn sie beim Aufbewahren dem Lichte ausgesetzt werden, eine röthliche Färbung annehmen. In Chloroform, Benzol, Eisessig und Aceton lösen sich diese Krystallblättchen schon beim Uebergiessen auf; in Aether und Petroläther lösen sie sich schwieriger.

4. Der Pikrinsäure-*o*-nitrophenyläther,

$$(N\overset{6}{O}_2)(N\overset{4}{O}_2)(N\overset{2}{O}_2)H_2C_6 . \overset{1}{O} . C_6H_4(N\overset{2}{O}_2),$$

schmilzt bei 172—173° und krystallisirt aus Alkohol in kleinen, fast farblosen Nadeln. Gegen die übrigen angeführten Lösungsmittel verhält er sich wie die vorhergehende Verbindung. Auch hier wurde die Formel durch eine Verbrennung bestätigt.

	Gefunden	Berechnet
C	40.81	41.14 pCt.
H	2.18	1.71 »

Freiburg i./B., den 27. Juli 1884.

---

418. Gerhard Krüss: Ueber eine neue Darstellungsmethode für Nitrile.

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

(Eingegangen am 1. August.)

Zur Darstellung von Nitrilen aus aromatischen Säuren, im Besonderen zur Darstellung von Benzonitril, verfährt man am Besten nach E. A. Letts[1]), welcher zeigte, dass durch Einwirkung von Rhodankalium auf aromatische Säuren fast ausschliesslich Nitrile gebildet werden, während durch gleiche Einwirkung auf die Fettsäuren zum grössten Theile Amide entstehen.

Wenn auch das Letts'sche Verfahren das vortheilhafteste zur Darstellung von Nitrilen war, so lieferte dasselbe immerhin keine grossen Ausbeuten, da bei Einwirkung von einem Molekül Rhodan-

[1]) Diese Berichte V, 669.

kalium auf zwei Moleküle Säure nur ein Molekül der Letzteren zur Bildung von Nitril verwendet wird, während das andere als Kaliumsalz der zur Verwendung gebrachten Säure im Rückstande bleibt und bei der Destillation des Nitriles leicht zum Theil verkohlen kann.

Ein Versuch, nach dem von ihm angegebenen Verfahren Benzonitril darzustellen, lieferte Letts 80 pCt. der berechneten Menge Nitril, nach welcher Angabe man aus 100 g Benzoësäure circa 33 g Benzonitril erhalten kann.

Kurze Zeit darauf bestätigte A. Kekulé[1]) die Angaben von Letts, wenngleich — wie er sagt — die Ausbeuten an Benzonitril bei mehrfachen Darstellungen desselben hinter den Angaben von Letts zurückblieben. Letzteres ergab sich ebenfalls aus mehreren von mir angestellten Versuchen.

Bei Weitem günstigere Resultate erzielt man, wenn man sich den bei der Reaktion:

$$2C_6H_5.COOH + CN.S\overset{I}{R} = C_6H_5CN + C_6H_5COO\overset{I}{R} + H_2S + CO_2$$

entwickelnden Schwefelwasserstoff zum Theil nutzbar macht und anstatt Rhodankalium das thiocyansaure Salz eines Schwermetalles — am Besten Rhodanblei — anwendet. Es wird dann das eventuell sich bildende Bleisalz der Säure durch den in Freiheit gesetzten Schwefelwasserstoff sofort zersetzt und alle angewandte Säure zur Bildung von Nitril in Reaktion gezogen.

Rhodanblei kann leicht durch Fällung aus löslichen Rhodanverbindungen in grösserer Menge erhalten werden und ist ein in der Wärme sehr reaktionsfähiger Körper. In trockenem Zustande erhitzt, beginnt dasselbe bei circa 190—195° sich zu zersetzen, welche Temperatur die gleiche ist, bei welcher die Bildung von Nitrilen durch Einwirkung von Rhodanblei auf Säuren stattfindet.

Benzonitril.

Beim Erhitzen von Benzoësäure mit Rhodanblei entwickelt sich ausser dem Benzonitril noch Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, während Bleisulfid als Rückstand verbleibt. Hiernach findet diese Reaktion in folgender Weise statt:

$$2C_6H_5COOH + Pb(CNS)_2 = 2C_6H_5CN + PbS + H_2S + 2CO_2.$$

Benzonitril wurde auf diese Weise zu wiederholten Malen dargestellt und hierbei wegen der leichten Zersetzlichkeit des Rhodanbleies in der Wärme immer etwas mehr als die berechnete Menge desselben in Anwendung gebracht. Die Benzoësäure, wie das Rhodanblei wurden in trockenem Zustande in einer Retorte gemischt und in derselben am Rückflusskühler erwärmt. Mit dem Schmelzen der Benzoësäure beginnt schon die Reaktion; dieselbe wird nach Steigerung

[1]) Diese Berichte VI, 111.

der Temperatur auf circa 190° ziemlich lebhaft. Das Erwärmen der Flüssigkeit, welche das Bleisulfid suspendirt enthält, wird hierauf so lange fortgesetzt, bis die Entwickelung von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff schwach geworden ist, und dann das gebildete Benzonitril abdestillirt. Das Destillat wird mit verdünnter Natronlauge und Aether geschüttelt, um das Nitril von mitübergegangener Benzoësäure zu trennen und das Benzonitril fraktionirt. Siedepunkt 191°. Dasselbe wurde in Thiobenzamid übergeführt und für Letzteres der richtige Schmelzpunkt erhalten.

Nach obiger Methode können aus 100 g Benzoësäure im Durchschnitt 50—55 g Benzonitril erhalten werden, so lieferten in einem ungünstigen Fall 30 g Benzoësäure 15 g Benzonitril, in einem günstigeren Fall 70 g der Säure 39 g Nitril.

Zimmtsäurenitril.

Dasselbe konnte von Letts durch Einwirkung von Rhodankalium auf Zimmtsäure nicht erhalten werden, »denn die Zimmtsäure scheint sich« — wie er sagt (l. c.) — »noch ehe sie von der Schwefelcyanwasserstoffsäure angegriffen wird, in Kohlensäure und Cinnamol zu zersetzen«.

Durch trockene Destillation von Zimmtsäure mit Rhodanblei jedoch konnte ich bei analogem Verfahren wie bei der Darstellung des Benzonitrils das Zimmtsäurenitril erhalten, und zwar lieferten 15 g der Säure circa 5 g Nitril. Der Siedepunkt des Zimmtsäurenitrils wurde zwischen 255° und 256° gefunden; derselbe wurde von J. v. Rossum[1]), welcher das Nitril der Zimmtsäure durch Erwärmen von Cinnamid und Phosphorpentachlorid erhielt, auf 254—255° bestimmt.

Thiocinnamid erwähnt J. v. Rossum als einen Körper, welcher sich aus wässeriger Lösung in gelblichen, blätterigen Krystallen ausscheidet. Dasselbe wurde aus nach obiger Methode dargestelltem Nitril in prächtigen langen, gelblichen Nadeln erhalten, nachdem die mit Ammoniak versetzte alkoholische Lösung des Nitrils mit Schwefelwasserstoff übersättigt und einige Zeit stehen gelassen war. Der Schmelzpunkt des Thiocinnamids wurde bei 112° gefunden.

Ich theile obige Methode zur Darstellung von Nitrilen mit, weil sie vor dem Letts'schen Verfahren den Vortheil doppelter Ausbeute besitzt, ausserdem wegen der grossen Reaktionsfähigkeit des Rhodanbleies vielleicht in manchen Fällen zur Anwendung gelangen kann, wo das bisherige Verfahren der direkten Darstellung eines Nitriles aus der Säure ohne Erfolg war.

---

[1]) Zeitschr. f. Chemie 1866, 362. — Bull. soc. chim. [2] VII, 175.

419. Gerhard Krüss: Ueber die Schwefelverbindungen des Molybdäns.

[II. Mittheilung.]

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

(Eingegangen am 1. August.)

Vor einiger Zeit berichtete ich an diesem Orte [1]) in Kürze über eine Anzahl neuer Sulfomolybdate, sowie über das Molybdäntetrasulfid. Das Studium dieser Verbindungen wurde fortgesetzt, weshalb es mir gestattet sei, eine Uebersicht der inzwischen gewonnenen Resultate zu geben [2]). Es zeigte sich hierbei zu gleicher Zeit, dass die den Oxysulfo- und Sulfo-Molybdaten bisher beigelegte Benennungsweise einer Ergänzung bedarf.

Die Salze der Säure $H_2MoO_2S_2$ wurden »Orthooxysulfomolybdate« genannt, da sie ihrer Zusammensetzung nach in der Mitte zwischen den Molybdaten — $\overset{I}{R_2}MoO_4$ — und den eigentlichen Sulfomolybdaten — $\overset{I}{R_2}MoS_4$ — stehen, denn sie enthalten gleich viel Schwefel und Sauerstoff. Ferner wurden die Salze der Säure $H_2Mo_2O_4S_3$ »Pyrooxysulfomolybdate« benannt, da die ihnen zu Grunde liegende Oxysulfomolybdänsäure zu derjenigen, welche den Orthooxysulfomolybdaten entspricht, im Verhältniss einer Pyro- zur Ortho-Sulfosäure stand. Andere Oxysulfomolybdate waren bis dahin nicht dargestellt.

Inzwischen gelang es jedoch das Natriumsalz einer Oxysulfomolybdänsäure H_2MoO_3S zu erhalten, welch' Letztere wohl am Besten als Monosulfomolybdänsäure zu bezeichnen ist, denn sie ist eine Molybdänsäure, welche ein Atom Schwefel an Stelle eines Sauerstoffatomes enthält. In analoger Weise sind deshalb die früher »Orthooxysulfomolybdate« benannten Salze der Säure $H_2MoO_2S_2$ mit dem Namen Disulfomolybdate zu belegen und Salze der Säure H_2MoOS_3 eventuell Trisulfomolybdate zu heissen. Bei der Wahl dieser Benennungen folge ich dem Vorgange von L. F. Nilson [3]), welcher die von ihm dargestellten Salze $K_2As_2S_3O_4(+2H_2O)$ Kaliumdisulfarseniat und $Na_2As_4S_6O_5(+7H_2O) = Na_2O,2As_2S_3O_2$ Natriumtrisulfarseniat benannte.

Für complicirter zusammengesetzte Oxysulfomolybdate, welche Zwischenstufen zwischen dem Mono-, Di- und Trisulfomolybdaten

---

[1]) Diese Berichte XVI, 2044.

[2]) Die ausführliche Abhandlung ist in den Annalen der Chemie Bd. 205, 1 enthalten.

[3]) Journ. f. pr. Chemie 14, 13.

bilden, werden sich in den wenigsten Fällen geeignete Bezeichnungen finden lassen.

Was ferner die Sulfomolybdate im engeren Sinne des Wortes, d. h. diejenigen Molybdate, in denen aller Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist [1]), betrifft, so möchte ich für die, welche nach der Formel $\overset{I}{R}_2MoS_4$ zusammengesetzt sind, den Namen »normale Sulfomolybdate« vorschlagen, da sie ihrer Zusammensetzung nach den normalen Molybdaten — $\overset{I}{R}_2MoO_4$ — analog sind. Dem entsprechend sind diejenigen Verbindungen, welche mehr Sulfobasis als Sulfosäure enthalten, wie z. B. das Salz $K_6Mo_2S_9 = 3K_2S \,.\, 2MoS_3$ als basische Sulfomolybdate zu bezeichnen.

Neu dargestellt wurden folgende Verbindungen:

Natriummonosulfomolybdat.

Dasselbe wird auf folgende Weise erhalten. 5 g reine Molybdänsäure werden mit 1.227 g wasserfreiem Natriumcarbonat geschmolzen bis die Schmelze eine gleichmässige gelbe Farbe angenommen hat. Das entstandene Natriumtrimolybdat — $Na_2Mo_3O_{10}$ — wird nach dem Erkalten fein zerrieben, gebeutelt und unter Schütteln in gerade so viel frisch bereitetes Natriumsulfhydrat von 20—30°, als zu seiner vollständigen Lösung erforderlich ist, allmählich eingetragen. Wird diese Flüssigkeit mit circa 250 ccm absolutem Alkohol versetzt, so scheidet sich aus derselben ein schweres rothgelbes Oel aus, während sich über dieses eine prächtig goldgelbe Lösung lagert. Aus Letzterer, welche vom Oel getrennt wird, fallen nach wenigen Stunden beträchtliche Mengen eines hellgelben, fein krystallinischen Niederschlags aus, welche sich bei eingehender Untersuchung unter dem Mikroskop als eine einheitliche Substanz erwiesen. Das Salz wurde mit Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff gewaschen und im Luftbad bei circa 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet. Mehrere übereinstimmende Analysen zeigten, dass dieses Salz die Zusammensetzung Na_2MoO_3S besitzt und deshalb ein Natriummonosulfomolybdat ist.

Dasselbe ist ziemlich hygroskopisch, im festen Zustande blassgelb und löst sich leicht in Wasser mit goldgelber Farbe auf. Durch längeres Liegen an der Luft verliert es durch allmähliche Oxydation seinen Schwefelgehalt theilweise und färbt sich heller. Bemerkenswerth ist, dass das Natriummonosulfomolybdat mit Essigsäure eine grüne Lösung, dagegen mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, sofort eine tiefblaue Lösung giebt.

---

[1]) Diese wurden früher »Monosulfomolybdate« und »Disulfomolybdate« benannt, je nachdem sie ein oder zwei Atome Molybdän enthielten.

Disulfomolybdate.

Disulfomolybdate, wie $K_2MoO_2S_2$, $(NH_4)_2MoO_2S_2$ u. s. w., welche ich schon früher beschrieb [1]), hingegen geben mit Essigsäure eine rothgelbe Lösung, welche Farbe sich bei kurzem Kochen nicht ändert; sie färben sich bei Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure dunkelbraun und lösen sich dann beim allmählichen Erwärmen in derselben zu einer braungelben Flüssigkeit, welche sich nach und nach grün färbt.

Kaliumdisulfomolybdat.

Was die in der ersten Mittheilung angegebene Darstellungsmethode des Kaliumdisulfomolybdats, $K_2MoO_2S_2$, anbetrifft, so war, wie schon hervorgehoben wurde, die Ausbeute nach derselben eine sehr geringe.

Eine bei weitem bessere erhält man, wenn man Kaliumtrimolybdat, $K_2Mo_3O_{10}$, in analoger Weise, wie es bei der Darstellung des Natriummonosulfomolybdats angegeben wurde, in Kaliumsulfhydrat einträgt und mit Alkohol versetzt. Es scheidet sich sofort ein schweres, rothes Oel ab, während die überstehende Flüssigkeit, welche vom Oel getrennt wird, in grosser Menge prächtige, goldgelbe Nadeln von Kaliumdisulfomolybdat absetzt. Warum sich in diesem Falle nicht analog der Bildung von Natriummonosulfomolybdat ein Kaliummonosulfomolybdat bildet, ist eingehend in der ausführlichen Abhandlung in den Annalen erörtert.

Kaliumsulfomolybdat, $K_8Mo_4S_9O_7$.

Das rothgelbe Oel, welches bei der soeben beschriebenen Darstellungsmethode des Kaliumdisulfomolybdats als Nebenprodukt gewonnen wurde, verarbeitete ich zu verschiedenen Malen. Dasselbe wurde zuerst in schnell hinter einander auszuführenden Operationen, da sonst Zersetzung eintritt, drei bis vier Mal mit Alkohol ausgeschüttelt, bis derselbe sich nicht mehr gelb färbte und kein Kaliumdisulfomolybdat mehr auszog. Befreit man das Oel hierauf vollständig vom Alkohol und leitet einen langsamen Luftstrom durch dasselbe, so scheiden sich innerhalb weniger Minuten beträchtliche Mengen schöner, gelber Krystalle ab. Dieses Salz wurde eingehend unter dem Mikroskop untersucht, wobei es sich als eine einheitliche Substanz ohne Beimengung anderer Oxysulfo- oder Sulfomolybdate erwies. Uebereinstimmende Analysen zeigten für dasselbe genau die Zusammensetzung $K_8Mo_4S_9O_7$ an. Es krystallisirt in gelben, kurzen, meist schlecht ausgebildeten Prismen von monoklinem Habitus. Seine wässerige

[1]) Diese Berichte XVI, 2044.

Lösung von goldgelber Farbe färbt sich nach Zusatz von Essigsäure rothgelb; gegen concentrirte Schwefelsäure verhält sich das $K_8Mo_4S_9O_7$ wie die Disulfomolybdate.

Primäres Kaliumpersulfomolybdat.

Wie bei der Darstellungsmethode des Molybdäntetrasulfids in der ersten Mittheilung erwähnt wurde, scheiden sich beim Eindampfen einer mit Schwefelwasserstoff übersättigten Lösung von Kaliumdimolybdat (Schmelze aus 10 g MoO_3 und 4.799 g K_2CO_3) blutrothe Krystalle ab, aus deren Lösung dann das Molybdäntetrasulfid gewonnen wurde. Jene Krystalle konnten von dem sie umgebenden Molybdändi- und Molybdäntrisulfid (siehe I. Mittheilung) nur durch Lösung mit Wasser getrennt werden. Da jene wässerigen Lösungen nicht wieder zur Krystallisation gebracht werden konnten, sondern sich allmählich zersetzten, so wurden sie sofort nach ihrer Herstellung der Analyse unterworfen. Aus dem Verhältniss der gefundenen Mengen Kalium, Molybdän und Schwefel und aus jenem der für die einzelnen Bestimmungen angewandten Volumina Flüssigkeit konnte das Verhältniss jener Elemente in den rothen Krystallen bestimmt werden. Eine Anzahl übereinstimmender Analysen zeigte, dass sich in ihnen

$$K : Mo : S = 1 : 1 : 5$$

verhalten. Dass ihnen jedoch die Formel $KMoS_5$ resp. $K_2Mo_2S_{10}$ zukommt, ist sehr unwahrscheinlich, da einerseits aus ihren Lösungen, wie unten mitgetheilt werden soll, durch Behandlung mit Essigsäure eine Sulfosäure H_2MoS_5, sowie das Tetrasulfid MoS_4 gewonnen werden kann, sich das Molybdän also auch wohl in ihnen achtwerthig und nicht neunwerthig, wie es einem $KMoS_5$ resp. $K_2Mo_2S_{10}$ entsprechen würde, verhält, und da andererseits eine im Vacuum getrocknete Portion eines Gemisches dieser rothen Krystalle mit dem beigemengten Molybdändi- und Molybdäntrisulfid bei Erhitzung mit Bleichromat Wasser abgab. Sie enthalten deshalb auch Wasserstoff und besitzen wohl zweifellos die Formel $KHMoS_5$, sind also ein primäres Kaliumpersulfomolybdat, wenn man im Gegensatz zu den Sulfomolybdaten, den Sulfosalzen des Molybdäntrisulfids, jene des höheren Sulfids MoS_4 — Molybdäntetra- oder Molyldänpersulfid — als Persulfomolybdate bezeichnen will.

Das primäre Kaliumpersulfomolybdat bildet das erste Beispiel eines sauren, primären Sulfosalzes. Dasselbe krystallisirt in blutrothen Prismen von rhombischem Habitus, welche meist stabförmig an einander gelagert sind.

Persulfomolybdänsäure.

Eine freie Sulfosäure von der Formel H_2MoS_5, welche als ein Additionsprodukt des Schwefelwasserstoffes zum höchsten Sulfid

des Molybdäns, MoS_4, betrachtet werden kann, erhält man auf folgende Weise:

Die Lösung von primärem Kaliumpersulfomolybdat wird mit verdünnter Essigsäure versetzt, worauf sich ein durchscheinend rother, voluminöser Niederschlag bildet. Die über ihm stehende Flüssigkeit, welche Essigsäure und Kaliumacetat, jedoch keine Spur von Schwefelwasserstoff enthält, wird mit einem Heber abgezogen, der Niederschlag möglichst schnell filtrirt und mit vorher ausgekochtem und dann auf ca. 0° abgekühltem Wasser gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagirt. Hierauf wird die Substanz mit Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Aether und zuletzt einige Male mit wasserfreiem Aether gewaschen, letzterer im Vacuum möglichst schnell entfernt und die Substanz im Vacuum-Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, bis sie constantes Gewicht annimmt. Nach mehreren übereinstimmenden Analysen müsste ihr die Zusammensetzung H_2MoS_5 zugeschrieben werden.

Erhitzt man diese Persulfomolybdänsäure unter Luftabschluss, so verliert sie allmählich 1 Molekül Schwefelwasserstoff und geht bei 140° schliesslich ganz in Molybdäntetrasulfid über. An der Luft erhitzt verwandelt sie sich unter Feuererscheinung schnell in Molybdänsäure.

In Wasser, Alkohol, Aether, Essigsäure ist sie unlöslich. In feuchtem Zustande voluminös und von rothbrauner Farbe, ist sie trocken braunschwarz und giebt einen dunkelzimmetbraunen Strich. Mit concentrirter Salzsäure gekocht verliert sie, wenn auch langsam, beständig Schwefelwasserstoff.

Durch Kaliumsulfhydrat wird die Persulfomolybdänsäure in der Kälte nicht sofort angegriffen, beim Erwärmen jedoch leicht zu einer Flüssigkeit gelöst, die sich vollständig wie eine Lösung des primären Kaliumpersulfomolybdats verhält.

$$H_2MoS_5 + KHS = KHMoS_5 + H_2S.$$

Kaliummonosulfid löst die Persulfomolybdänsäure schon in der Kälte zu einer dunkel bräunlichrothen Flüssigkeit, welche analog der Bildung von $KHMoS_5$ wohl secundäres Kaliumpersulfomolybdat enthält:

$$H_2MoS_5 + K_2S = K_2MoS_5 + H_2S.$$

Letzteres ist noch unbeständiger als das primäre Salz der Persulfomolybdänsäure, indem seine Lösungen sich schon beim Kochen unter Verlust von Schwefelwasserstoff und Ausscheidung von Schwefel und Molybdäntrisulfid zersetzen.

Fragen wir nach der Existanz anderer freier anorganischer Sulfosäuren, so sehen wir, dass durch die Untersuchungen von L. F. Nilson[1]) und O. B. Kühn[2]) jene einer Arsensulfo- und Zinnsulfosäure

[1]) Journ. f. pr. Chemie 14, 1, 145.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 84, 110.

wahrscheinlich gemacht sind. Analytische Belege, welche die Existenz dieser Säuren ausser Zweifel stellen, brachten sie allerdings nicht. Es geht hieraus hervor, dass die Persulfomolybdänsäure die erste anorganische Sulfosäure ist, deren Existenz mit Sicherheit constatirt ist.

Bei diesen Untersuchungen, welche fortgesetzt werden, wurde ich in ausdauernder und erfolgreicher Weise von Hrn. J. Hertkorn, cand. chem., unterstützt und sage ihm auch an dieser Stelle meinen Dank.

---

420. S. M. Losanitsch: Die Analyse eines neuen Chromminerals (Avalit).

[Mitgetheilt in der Sitzung der serbischen gelehrten Gesellschaft.]

(Eingegangen am 1. August.)

Als die HHrn. Hofmann und Klerić im verflossenen Jahre die Erzverhältnisse des mons Avala bei Belgrad studirten, stiessen sie auf mächtige Quarzitmassen, die in verschiedenen Richtungen die Avala'er Serpentine durchsetzen. Diese Quarzite, die stellenweise von einem grünen Mineral, dem sie auch ihre Farbe verdanken, imprägnirt sind, enthalten grössere Partieen von Limonit mit 0.06 pCt. Nickel, und, was von besonderem Interesse sein dürfte, diese Quarzite mit Limonit erwiesen sich als die Führer von Quecksilbererzen (Cinabarit, Calomel, Quecksilberoxyd?), hier und da auch von regulinischem Quecksilber.

Ich habe zwar schon anfangs constatiren können, dass das den Quarz färbende Mineral Kieselsäure, Chrom, Aluminium und Kalium enthalte, aber erst in neuerer Zeit konnte davon das zu einer quantitativen Analyse nöthige Quantum aus einer grünen, erdigen Masse, die im Jerina-Stollen des Avala'er Quecksilberbergwerkes in grösserer Menge anbrach, beschafft werden. Diese Masse, die zumeist aus Thon, in dem kleine Blättchen des grünen Minerals, dann Cinabarit, Chromit und Sandkörner eingeschlossen sind, war das Material, aus dem ich das grüne Mineral durch folgendes Verfahren ausschied.

Durch Schlämmen befreite ich die Masse vorsichtig vom Thon, dann zerliess ich den Rückstand im Wasser und decantirte die Flüssigkeit, nachdem sich das meiste gesetzt hatte, ab, wobei zumeist das grüne Mineral als das specifisch leichtere und feiner zertheilte überging, und ausserdem noch etwas Sand und Chromit. Dies wiederholte ich einige Male und kochte schliesslich den Niederschlag mit Königs-

wasser, wodurch der Zinnober und das Eisenoxyd entfernt wurden, nur etwas Sand und Chromit blieben dem Minerale beigemengt.

Das auf diese Weise erhaltene Präparat stellt dünne, krystallinische Blättchen dar, die unter dem Mikroskope smaragdgrün erscheinen; in Säuren verändert es sich auch in der Siedehitze nicht; Fluorwasserstoffsäure und die geschmolzenen Alkalicarbonate zersetzen es schnell; durch Glühen bräunt es sich und verliert an Gewicht.

Ich erlaube mir die Analyse dreier Präparate dieses Minerals mitzutheilen, wobei zu bemerken ist, dass das Präparat I am reinsten war, aber noch immer etwas Sand und Chromit enthielt.

	I.	II.	III.
SiO_2	56.13	55.59	61.52
Cr_2O_3	14.59	10.39	9.82
Al_2O_3	14.37	16.60	14.14
K_2O	3.54	3.69	2.51
Fe_2O_3	1.10	2.55	1.28
MgO	0.43	1.74	1.20
Chromit	1.68	1.80	3.43
H_2O hygrosk. . .	2.39	1.39	0.73
Glühverlust . . .	5.38	5.42	4.48
	99.61	99.17	99.11

Das hygroskopische Wasser, der Chromit, das Eisen- und Magnesiumoxyd dürften als fremde Beimengungen dieses Minerals zu betrachten sein. Ob das Chrom, Aluminium und Kalium zusammen dieses Silicat bilden, darauf könnte nur die Analyse eines reinen Minerals antworten. Wenn es mir glückt, dieses reine Mineral in dem besagten Quecksilberbergwerke zu entdecken, werde ich nicht unterlassen, es von neuem zu analysiren, und dann wird auch dessen Formel bestimmt werden können.

So weit mir die Literatur zugänglich war, habe ich nicht finden können, dass ein Chrom-Mineral der oben angeführten Zusammensetzung bekannt war; ich betrachte es demnach als neu und gebe ihm den Namen Avalit, nach dem Berge Avala bei Belgrad, wo es zuerst entdeckt wurde.

Belgrad, Chem. Laboratorium an der königl. Hochschule.

421. Emil Fischer: Ueber die Harnsäure. II.

(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.)

(Eingegangen am 6. August.)

Am Schlusse der ersten Mittheilung[1]), welche fast nur thatsächliche Angaben enthält, sprach ich die Hoffnung aus, dass die weitere Untersuchung der Methylderivate der Harnsäure voraussichtlich die Frage nach der Constitution der Säure zur Lösung führen werde. Ich glaube mich in dieser Erwartung nicht getäuscht zu haben.

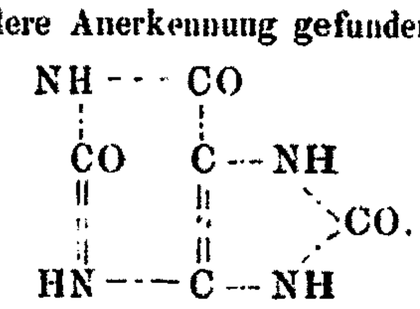
Durch die Gewinnung einer Tetramethylverbindung, in welcher alle vier Stickstoff mit Methyl verbunden sind, ist mir der Nachweis gelungen, dass die Harnsäure vier Imidgruppen enthält.

Aus dem Vergleich der isomeren Mono- und Dimethylharnstoffsäuren hat sich ferner ergeben, dass die beiden Harnstoffreste in der Harnsäure unsymmetrisch mit der Kohlenstoffgruppe verbunden sind.

Diese Resultate bilden in Verbindung mit dem früher Bekannten eine genügend breite und sichere Grundlage für die Spekulation.

Von den zahlreichen Formeln, welche für die Säure schon aufgestellt sind oder noch construirt werden könnten, ist nur eine geeignet, alle Thatsachen ungezwungen zu erklären.

Das ist die Formel, welche vor längerer Zeit von Medicus[2]) erfunden, aber wegen Mangel an entscheidenden Gründen bei den Chemikern keine besondere Anerkennung gefunden hat:



Monomethylharnsäure.

Die erste Monomethylharnsäure ist von Hill[3]) durch Erhitzen von saurem harnsaurem Blei mit Jodmethyl erhalten worden. Sie zerfällt nach seinen Beobachtungen bei der Oxydation in saurer Lösung in Monomethylalloxan und Harnstoff. Sie wird ferner durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure in Kohlensäure, Ammoniak, Methylamin und Glycocoll gespalten. Ganz verschieden davon ist die von mir unter dem Namen Trioxymethylpurin[4]) kurz beschriebene Säure. Es

[1]) Diese Berichte XVII, 328.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 175, 243.
[3]) Diese Berichte IX, 370 und 1090.
[4]) Diese Berichte XVII, 332.

scheint mir zweckmässig die beiden Isomeren als α- (Hill'sche) und β-Methylharnsäure fortan zu unterscheiden.

Darstellung der β-Methylsäure. Die Verbindung wurde zuerst auf einem Umwege aus dem Trichlormethylpurin erhalten[1]). Viel geeigneter zur Darstellung ist ihre directe Bildung aus dem Dichloroxymethylpurin beim Erhitzen mit Salzsäure. Zu dem Zweck wird das leicht zugängliche Dichlorid mit der 8fachen Menge Salzsäure (spec. Gew. 1.19) im geschlossenen Rohre 5 Stunden lang auf 135—140° erhitzt. Das Dichloroxymethylpurin ist dann vollständig verschwunden und an seine Stelle ein krystallinischer Niederschlag von Monomethylharnsäure getreten. Ein Theil der letzteren bleibt in der starken Salzsäure gelöst. Es empfiehlt sich deshalb, den gesammten Röhreninhalt ohne vorherige Filtration zur Trockne zu verdampfen. Der Rückstand wird mit Wasser gewaschen, dann in verdünnter Natronlauge gelöst, die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Dabei scheidet sich die Methylharnsäure als feines krystallinisches Pulver ab. Ist dasselbe noch gefärbt, so löst man nochmals in Alkali, kocht einige Zeit mit Thierkohle und fällt das Filtrat wieder mit Schwefelsäure. Der so erhaltene weisse Niederschlag ist chlorfrei und besteht aus reiner Monomethylharnsäure.

Für die Analyse ward das Produkt bei 110° getrocknet:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_6N_4O_3$
C	39.45	39.56 pCt.
H	3.53	3.30 »

Die Verbindung zeigt die gleichen Eigenschaften wie die früher beschriebene aus dem Trichlormethylpurin erhaltene Säure[2]). Von kochendem Wasser bedarf sie mehr als 2000 Gewichtstheile zur Lösung. Sie löst sich leicht in Alkalien und Ammoniak. Das Ammoniumsalz wird beim Wegkochen des überschüssigen Ammoniaks nicht zerlegt und scheidet sich beim Erkalten der concentrirten heissen Lösung als Gallerte ab. Durch ammoniakalische Silberlösung wird sie ähnlich

---

[1]) Diese Berichte XVII, 332.

[2]) Dieselbe Methylharnsäure ist in beträchtlicher Menge in dem Produkt enthalten, welches ich als Ausgangsmaterial benutzt habe, und welches durch Erhitzen von neutralem harnsaurem Blei mit Jodmethyl bei 100° entsteht. Der grössere Theil des Gemenges ist die von Hill beschriebene und später als α-Verbindung angeführte Dimethylharnsäure. Von den Monomethylharnsäuren lässt die letztere sich leicht in folgender Weise trennen: Man löst das Produkt in warmem Ammoniak und kocht bis der Ammoniakgeruch verschwindet. Dabei fällt die Dimethylharnsäure, deren Ammonsalz durch Kochen zerlegt wird, aus, während die anderen Bestandtheile des Gemenges als Ammonsalze in Lösung bleiben.

der Harnsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abscheidung von Metall zerstört. Durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf 130° wird sie zum grössten Theil in Dichloroxymethylpurin zurück verwandelt.

Oxydation der β-Methylharnsäure. Von Salpetersäure oder Chlorwasser wird die Methylverbindung ebenso leicht angegriffen wie die Harnsäure. Sie zerfällt dabei zum grössten Theil in Alloxan und Monomethylharnstoff. Der Versuch ist wichtig genug, um ausführlich beschrieben zu werden:

2 Theile der Säure wurden mit 3 Theilen rauchender Salzsäure übergossen und in die auf 40—50° erwärmte Flüssigkeit allmählich 0.5 Theile Kaliumchlorat eingetragen. Dabei geht die Methylharnsäure vollständig in Lösung. Nach dem mässigen Verdünnen mit Wasser wurde das entstandene Alloxan durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als Alloxantin abgeschieden und das letztere in der bekannten Weise durch Krystallisation aus Wasser gereinigt und im Vacuum getrocknet.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_4N_4O_7 + 3H_2O$
C	29.43	29.81 pCt.
H	3.32	3.10 »
N	17.10	17.40 »

Zur Isolirung des Monomethylharnstoffs wurde die vom Alloxantin abfiltrirte Lösung mit überschüssigem Bleiweiss behandelt, das Filtrat im Vacuum auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgelaugt. Beim Verdampfen des alkoholischen Filtrates blieb ein syrupöser Rückstand, welcher auf Zusatz von Salpetersäure einen krystallinischen Niederschlag lieferte. Der letztere, aus absolutem Alkohol umkrystallisirt zeigte die Eigenschaften des salpetersauren Monomethylharnstoffs und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_2H_6N_2OHNO_3$
N	30.90	30.65 pCt.

Die Bildung von Alloxan und Methylharnstoff ist unzweifelhaft der Hauptvorgang bei der Zerlegung der β-Methylharnsäure durch Chlor. Ob dabei noch Nebenreaktionen stattfinden, habe ich bei der geringen Menge von Material nicht entscheiden können.

Durch dieses Resultat wird erstens die Verschiedenheit der β-Methylharnsäure von der α-Verbindung auf's Evidenteste bewiesen, ferner geht daraus mit ziemlich grosser Wahrscheinlichkeit hervor, dass bei der Harnsäure und ihren Homologen nur einer der beiden Harnstoffreste fähig ist, Alloxan resp. Methylalloxan zu bilden.

Spaltung der β-Methylharnsäure durch Salzsäure. Erhitzt man die Methylharnsäure mit der 5fachen Menge Salzsäure (von 38 pCt.) 5 bis 6 Stunden im geschlossenen Rohr auf 170°, so wird sie vollständig zerstört und liefert dabei die gleichen Zersetzungsprodukte wie die α-Verbindung, nämlich Kohlensäure, Ammoniak, Methylamin und Glycocoll. Die Produkte wurden nach bekannten Methoden identificirt.

Das Glycocoll gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_2H_5NO_2$
C	31.90	32.00 pCt.
H	6.80	6.66 »

Seine Menge war so bedeutend, dass sie annähernd der Zersetzungsgleichung:

$$C_6H_6N_4O_3 + 5H_2O = 3CO_2 + 2NH_3 + NH_2CH_3 + C_2H_5NO_2$$

entsprach.

Dimethylharnsäure.

Die erste Dimethylharnsäure ist, wie schon erwähnt, von Hill durch Erhitzen von neutralem harnsauren Blei mit Jodmethyl und Aether auf 160° erhalten worden. Dieselbe ist auch in reichlicher Menge (etwa 50 pCt.) in dem früher erwähnten von mir benutzten Ausgangsmaterial enthalten und kann daraus leicht mit Hilfe von Ammoniak isolirt werden.

Die zweite Dimethylharnsäure ist von mir früher unter dem Namen Trioxydimethylpurin beschrieben. Ich werde fortan die Hillsche Säure als α-Dimethylharnsäure, die andere als β-Verbindung bezeichnen. Die Isomerie beider Säuren ergiebt sich aufs Deutlichste aus dem nachfolgenden Vergleich ihrer Eigenschaften.

α-Dimethylharnsäure. Die Säure zerfällt nach Hill bei der Oxydation mit Salpetersäure oder mit Salzsäure und chlorsaurem Kali in Monomethylalloxan und Methylharnstoff. Ich habe den Versuch wiederholt und kann das Resultat bestätigen.

Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 170° wird die Verbindung nach Hill in Kohlensäure, Ammoniak, Methylamin und Glycocoll gespalten nach folgender Gleichung:

$$C_7H_8N_4O_3 + 5H_2O = 3CO_2 + NH_3 + 2NH_2.CH_3 + C_2H_5NO_2.$$

Charakteristisch für die Säure ist das Verhalten des Ammonsalzes. Löst man die Verbindung in überschüssigem Ammoniak und kocht die Lösung bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches, so scheidet sich die freie Säure in feinen, wetzsteinähnlichen Kryställchen ab. Sie kann dadurch, wie bereits erwähnt, leicht von der Monomethylharnsäure getrennt werden.

Erhitzt man die α-Dimethylharnsäure mit Phosphorpentachlorid und Oxychlorid längere Zeit auf 125°, so wird sie ebenfalls in ein chlorhaltiges Produkt verwandelt, welches aber mit dem Chlorderivat der β-Dimethylharnsäure nicht die geringste Aehnlichkeit zeigt. Ich habe die leichtzersetzliche Verbindung vorläufig nicht weiter untersucht.

β-Dimethylharnsäure. Die Säure entsteht aus dem Dichloroxydimethylpurin. Bei der Behandlung mit alkoholischem Natron tauscht dasselbe seine beiden Chloratome gegen Aethoxyl aus und die so entstehende Diäthoxyverbindung wird durch concentrirte Schwefelsäure bei 140° glatt in die β-Dimethylharnsäure verwandelt. Die letztere lässt sich auch direct aus dem Dichlorid erhalten, wenn man dasselbe mit der 10fachen Menge rauchender Salzsäure 4 Stunden auf 130° erhitzt. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$C_7H_6N_4OCl_2 + 2H_2O = C_7H_8N_4O_3 + 2HCl$$

und liefert eben so gute Ausbeute, wie das erste Verfahren. Von der α-Verbindung unterscheidet sie sich durch folgende, durchgehends charakteristische Reaktionen:

Das Ammonsalz wird beim Kochen der wässrigen Lösung nicht zerlegt und scheidet sich aus der concentrirten Lösung beim Erkalten als Gallerte ab, die in heissem Wasser wieder leicht löslich ist.

Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 170° zerfällt die Verbindung in Kohlensäure, Ammoniak, Methylamin und Sarkosin nach der Gleichung:

$$C_7H_8N_4O_3 + 5H_2O = 3CO_2 + 2NH_3 + NH_2CH_3 + C_3H_7NO_2.$$

Der Nachweis dieser Produkte geschah nach den bekannten Methoden. Das Sarkosin schmolz zwischen 205 und 210° unter Zersetzung, lieferte die charakteristische Kupferverbindung und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_3H_7NO_2$
C	40.16	40.45 pCt.
H	7.96	7.86 »

Durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf 135° wird die Säure zum grössten Theile in Dichloroxydimethylpurin zurückverwandelt nach der Gleichung

$$C_7H_8N_4O_3 + 2PCl_5 = C_7H_6N_4OCl_2 + 2POCl_3 + 2HCl.$$

Von Salpetersäure oder Chlorwasser wird die Säure ebenso leicht verändert, wie das Isomere. Sie liefert dabei aber nur sehr geringe Mengen einer alloxanähnlichen Substanz und zeigt deshalb auch die Murexidreaktion sehr schwach. Als Hauptprodukt der Oxydation bildet sich ein neuer Körper von der Zusammensetzung $C_7H_{10}N_4O_5$. Derselbe entsteht nach der Gleichung:

$$C_7H_8N_4O_3 + H_2O + O = C_7H_{10}N_4O_5,$$

ist ein Abkömmling der Mesoxalsäure und steht unter den zahlreichen Derivaten der Harnsäure ohne Analogie da. Mit Rücksicht auf seine Bildungsweise nenne ich denselben Oxy-β-Dimethylharnsäure.

Um die Verbindung zu gewinnen, übergiesst man 2 Theile der β-Dimethylharnsäure mit 3 Theilen rauchender Salzsäure (1.19 spec. Gew.) und 4 Theilen Wasser und trägt in das auf ca. 30° erwärmte Gemenge allmählich unter stetem Umschütteln 0.5 Theile Kaliumchlorat ein. Die Dimethylharnsäure geht dabei langsam aber vollständig in Lösung, und aus der mit wenig Wasser verdünnten Lösung scheidet sich bei längerem Stehen in kühlem Raume das Oxydationsprodukt in schön ausgebildeten, grossen, farblosen Krystallen ab. Dasselbe wird durch einmaliges Umkrystallisiren aus wenig Wasser von ca. 50° gereinigt. Die Ausbeute beträgt über 50 pCt. der angewandten Dimethylharnsäure. Der Verlust ist hauptsächlich durch die leichte Löslichkeit und Zersetzlichkeit des neuen Produktes bedingt. Für die Analyse wurde es im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{10}N_4O_5$
C	36.41	36.52 pCt.
H	4.41	4.34 »
N	24.20	24.34 »

Die Verbindung schmilzt bei 173—174° und zersetzt sich bei höherer Temperatur vollständig.

Beim Kochen der wässrigen Lösung wird sie unter lebhafter Gasentwicklung ebenfalls vollständig zerstört und in sehr leicht lösliche Produkte verwandelt. Mit Ammoniak oder Alkalien liefert sie keine Spur einer Rothfärbung. Durch Schwefelwasserstoff wird die Verbindung nicht verändert. Durch rauchende Jodwasserstoffsäure wird sie schon bei Zimmertemperatur langsam aber vollständig reducirt. Es entsteht dabei eine neue leicht lösliche krystallinische Verbindung, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

Am meisten Aufschluss über ihre Constitution giebt die Spaltung mit Baryt. Ihre kalte wässrige Lösung wird durch überschüssiges Barytwasser nicht gefällt, beim Erwärmen aber bildet sich sofort ein dichter krystallinischer Niederschlag von mesoxalsaurem Baryt. Die daraus in Freiheit gesetzte Säure wurde durch den Schmelzpunkt, das Silbersalz und die Verbindung mit Phenylhydrazin identificirt.

Als zweites Spaltungsprodukt wurde Harnstoff gefunden. Derselbe wurde in der bekannten Weise durch das Nitrat isolirt und aus dem letzteren mit Hilfe von Baryt wieder in Freiheit gesetzt. Das Präparat zeigte den Schmelzpunkt 133° und den Stickstoffgehalt des Harnstoffs.

	Gefunden	Ber. für CN_2H_4O
N	46.77	46.66 pCt.

Das dritte Spaltungsprodukt der β-Oxydimethylharnsäure ist wahrscheinlich Dimethylharnstoff. Es ist mir jedoch wegen Mangel an Material nicht gelungen, die leicht lösliche Verbindung zu isoliren. Diese Lücke auszufüllen, ist durch den folgenden Versuch gelungen:

Erhitzt man 1 Theil β-Dimethylharnsäure mit 1 Theil Kaliumdichromat, 1.4 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 10 Theilen Wasser am Rückflusskühler, so geht die Verbindung bald in Lösung. Nach einstündigem Kochen wurde die Flüssigkeit auf das halbe Volumen eingedampft. Dabei schied sich eine reichliche Menge von blättrigen, glänzenden Krystallen ab, welche alle Eigenschaften des Cholestrophans zeigten. Der Schmelzpunkt lag bei 151°.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_5H_8N_2O_3$
C	42.33	42.25 pCt.
H	4.35	4.25 » .

Die nochmalige Behandlung der Mutterlauge mit neuen Mengen des Oxydationsmittels ergab eine weitere beträchtliche Menge von Cholestrophan. Die Gesammtausbeute des letzteren betrug 40 pCt. der angewandten Dimethylharnsäure.

Durch diese Versuche ist der Beweis geliefert, dass in der β-Dimethylharnsäure die beiden Methylgruppen an die zwei Stickstoffatome gebunden sind, welche aus der β-Monomethylharnsäure als Monomethylharnstoff abgespalten werden.

Mithin sind in der Harnsäure zwei zu einem Harnstoffrest verbundene Imidgruppen enthalten, welche ausserhalb des Atomcomplexes stehen, der bei der Oxydation in saurer Lösung als Alloxan abgespalten wird.

Trimethylharnsäure.

Die weitere Methylirung der α-Dimethylharnsäure ist mir nicht gelungen. Das leicht zersetzliche Silbersalz ist für diesen Zweck nicht geeignet und bei der Behandlung des Bleisalzes mit Jodmethyl wurde nur Dimethylharnsäure regenerirt.

Bessere Resultate ergab der gleiche Versuch bei der β-Dimethylharnsäure. Löst man dieselbe in der für das Dinatriumsalz berechneten Menge Natronlauge und versetzt die Lösung mit der ebenfalls berechneten Menge Bleinitrat, so scheidet sich das Bleisalz als weisser, flockiger Niederschlag ab. Derselbe wurde bei 110° getrocknet und mit der gleichen Gewichtsmenge Jodmethyl und der doppelten Menge trocknen Aethers während 8 Stunden auf 125—130° erhitzt. Der gelbe Röhreninhalt ward mit viel Wasser (ungefähr 60 Theile auf 1 Theil Bleisalz) ausgekocht, das heisse Filtrat mit Schwefelwasser-

stoff entbleit und nach dem Uebersättigen mit Ammoniak fast bis zur Trockne verdampft. Dabei scheidet sich die Trimethylharnsäure als weisse krystallinische Masse ab, welche mit kaltem Wasser ausgewaschen und nochmals in Ammoniak gelöst wird. Verdampft man diese Lösung bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches, so krystallisirt reine Trimethylharnsäure, während etwa regenerirte β-Dimethylharnsäure als beständiges Ammonsalz in Lösung bleibt. Zur Analyse wurde die Verbindung bei 105° getrocknet.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{10}N_4O_3$
C	45.84	45.72 pCt.
H	4.85	4.76 »

Die Trimethylharnsäure schmilzt bei 345° unter schwacher Bräunung und sublimirt bei höherer Temperatur grossentheils unzersetzt. In heissem Wasser ist sie verhältnissmässig leicht löslich und krystallisirt daraus in feinen Nädelchen. Von heissem Alkohol oder Chloroform wird sie nur in geringer Menge aufgenommen; leicht löslich ist sie hingegen in concentrirter Salzsäure.

In Ammoniak ist sie viel leichter löslich als in Wasser. Beim Wegkochen des Ammoniaks scheidet sie sich indessen ebenso wie die α-Dimethylharnsäure wieder aus. Von verdünnten Alkalien wird sie sehr leicht aufgenommen, auf Zusatz von concentrirtem Alkali fällt das betreffende Salz in feinen weissen Nädelchen aus.

Charakteristisch für die Säure ist ihr Verhalten gegen ammoniakalische Silberlösung. Löst man die Säure in nicht zu viel starkem Ammoniak und fügt eine ammoniakalische Silberlösung hinzu, so bleibt die Flüssigkeit in der Wärme klar, beim Erkalten aber bildet sich ein dicker Brei von feinen weissen Nadeln. Dieselben sind eine Verbindung der Säure mit Silber und Ammoniak. Sie lösen sich leicht in heissem Wasser und geben mit überschüssigem Silbernitrat einen schwach gelben gallertartigen Niederschlag.

Ganz verschieden davon ist das einfache Silbersalz der Trimethylharnsäure, welches krystallisirt und auf folgende Weise gewonnen wird:

Die Säure wird in viel Ammoniak heiss gelöst und dann mit der für das Salz $C_8H_9AgN_4O_3$ berechneten Menge Silbernitrat versetzt. Beim Wegkochen des Ammoniaks scheidet sich aus der vorher klaren Lösung die Silberverbindung in feinen weissen Nadeln ab.

Die Trimethylharnsäure zeigt merkwürdiger Weise die Murexidreaktion viel stärker als die Dimethylverbindung, aus der sie entsteht. Sie unterscheidet sich von der letzteren ferner durch ihre grössere Unbeständigkeit gegen Säuren. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 130° wird sie nämlich vollständig zerstört und in ein Produkt verwandelt, das in heissem Wasser leicht löslich ist und daraus in

feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 330° krystallisirt. Die Trimethylharnsäure besitzt dieselbe Zusammensetzung wie das Hydroxycaffeïn und zeigt mit demselben manche Aehnlichkeit, z. B. den gleichen Schmelzpunkt. Trotzdem sind die Produkte zweifellos verschieden, wie sich besonders aus dem nachfolgenden Versuche ergiebt.

Tetramethylharnsäure.

Für die Methylirung der Trimethylharnsäure ist das in allen vorhergehenden Fällen benutzte Bleisalz nicht mehr geeignet. Sehr leicht gelingt dagegen die Operation bei Anwendung des zuvor erwähnten krystallinischen trimethylharnsauren Silbers. Das bei 100° getrocknete Salz wird mit der $1^1/_2$fachen Menge Jodmethyl 8 bis 10 Stunden auf 100° erhitzt und der Röhreninhalt mit Wasser ausgekocht. Beim vollständigen Verdampfen des Filtrates bleibt die Tetramethylharnsäure als weisse Masse zurück. Sie wird in heissem Alkohol gelöst und scheidet sich beim Erkalten in feinen weissen Nadeln ab, welche für die Analyse bei 100° getrocknet wurden.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{12}N_4O_3$
C	47.87	48.21 pCt.
H	5.44	5.35 »
N	24.70	25.00 »

Die Säure schmilzt bei 218° und destillirt unzersetzt. In heissem Wasser ist sie sehr leicht, in kaltem etwas schwerer löslich. Sie löst sich auch leicht in siedendem Chloroform, etwas schwerer in Alkohol und sehr schwer in Aether. Sie besitzt keine sauren Eigenschaften mehr, denn sie wird aus der wässrigen Lösung durch Alkali unverändert abgeschieden. Andrerseits ist sie gegen Alkali sehr unbeständig; sie wird dadurch schon in der Kälte langsam und in der Wärme sehr rasch unter Freiwerden von Methylamin zerstört. Sie giebt noch die Murexidreaktion, aber schwächer als die Trimethylverbindung.

In der Tetramethylharnsäure sind sämmtliche 4 Stickstoffatome mit Methyl verbunden, wie folgender Versuch zeigt:

Die Verbindung wurde mit rauchender Salzsäure 6 Stunden auf 170° erhitzt. Sie zerfällt dabei, ebenso wie die niederen Homologen, liefert reichliche Mengen Methylamin, aber kein Ammoniak. Auf das letztere wurde mit Hilfe von Platinchlorid geprüft.

Bei einiger Uebung ist es leicht, selbst kleine Mengen von Platinsalmiak neben der entsprechenden Methylaminverbindung an der Krystallform zu erkennen.

Die Tetramethylharnsäure ist endlich isomer mit dem Methoxycaffeïn [1]). Sie unterscheidet sich von diesem durch den Schmelzpunkt, die grössere Löslichkeit in Wasser und die grössere Beständigkeit gegen starke Salzsäure, von welcher sie beim Abdampfen auf dem Wasserbade nicht verändert wird.

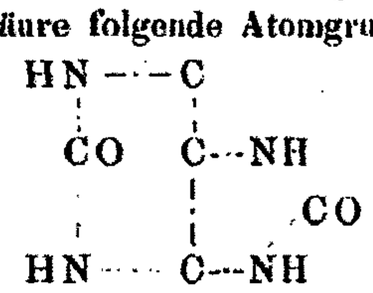
Constitution der Harnsäure.

Für die Beurtheilung und Entscheidung dieser schon so lange schwebenden Frage sind aus den Resultaten der vorstehenden Untersuchung folgende Punkte als besonders wichtig hervorzuheben.

1. Aus der Harnsäure entstehen durch direkte Methylirung je nach den Bedingungen zwei verschiedene Monomethylverbindungen. Bei der Oxydation zerfällt die eine in Methylalloxan und Harnstoff, die andere in Alloxan und Methylharnstoff. Daraus ergiebt sich, dass die beiden Harnstoffreste in der Harnsäure mit der aus drei Atomen bestehenden Kohlenstoffgruppe nicht gleichartig verbunden sind. Hierdurch wird die von manchen Chemikern bevorzugte Fittig'sche Harnsäureformel unhaltbar.

2. In der Tetramethylharnsäure sind alle vier Stickstoffatome mit Methyl verbunden. Daraus folgt, dass die Harnsäure selbst vier Imidgruppen enthält [2]). Ich setze bei diesem Schlusse natürlich voraus, dass bei der Methylirung der Harnsäure keine Umlagerung stattfindet.

Combinirt man diese Resultate mit der bekannten Spaltung der Harnsäure in Alloxan und Harnstoff, so gelangt man zu der Anschauung, dass in der Säure folgende Atomgruppe:



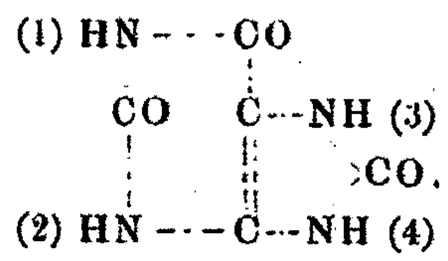
[1]) Ich habe die bisher unbekannte Verbindung zum Vergleich aus dem Chlorcaffeïn durch Erwärmen mit einer Lösung von Aetznatron in Methylalkohol dargestellt. Sie krystallisirt aus Alkohol oder heissem Wasser in farblosen Nadeln, welche bei 174° schmelzen und wird durch Erwärmen mit Salzsäure sehr leicht unter Abspaltung von Methyl in Hydroxycaffeïn verwandelt.

[2]) Dasselbe haben bereits Hill und Mabery (diese Berichte XI, 1331) gefolgert aus der Fähigkeit der Dimethylharnsäure, die beiden Wasserstoffe gegen Metall auszutauschen. Aber dieser Schluss war nicht stichhaltig; denn das Vermögen, durch Metall ersetzt zu werden, besitzt auch der Wasserstoff des Hydroxyls (vergl. Hydroxycaffeïn) und unter gewissen Bedingungen sogar der an Kohlenstoff gebundene Wasserstoff, wie dies z. B. für den Malonylharnstoff durch Conrad und Guthzeit (diese Berichte XIV, 1643) nachgewiesen ist.

enthalten ist, woraus sich dann weiter die von Medicus aufgestellte Strukturformel ergiebt.

Dieselbe erklärt alle bekannten Metamorphosen der Verbindung in befriedigender Weise und ich halte sie nunmehr für ebenso sicher begründet, wie die Mehrzahl der gebräuchlichen Strukturformeln. Im Nachfolgenden benutze ich dieselbe, um die Resultate meiner Arbeit nochmals im Zusammenhang darzustellen.

Zu dem Zwecke bezeichne ich die 4 Imidgruppen mit Zahlen:



Nach dieser Formel sind vier isomere Monomethylharnsäuren möglich; davon sind zwei bekannt. Die α-Verbindung enthält das Methyl an Stelle (1) oder (2); denn sie zerfällt in Methylalloxan und Harnstoff. In der β-Verbindung ist das Methyl mit Stickstoff (4) verbunden; denn sie liefert bei der Oxydation Alloxan und Methylharnstoff und zerfällt ferner beim Erhitzen mit Salzsäure in Kohlensäure, Ammoniak, Methylamin und Glycocoll. Das letztere aber entsteht bekanntlich auf dem gleichen Wege aus der Harnsäure und enthält unzweifelhaft den mit dem mittleren Gliede der Kohlenstoffkette verbundenen Stickstoff (3).

Die β-Dimethylharnsäure entsteht aus der β-Monomethylverbindung; sie liefert bei der Oxydation mit Chromsäure Cholestrophan und bei der Spaltung mit Salzsäure an Stelle von Glycocoll Sarkosin. Sie enthält mithin die beiden Methyle an Stelle (3) und (4).

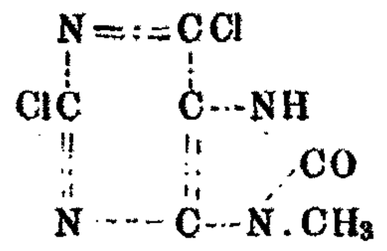
In der α-Dimethylharnsäure sind die Methyle auf beide Harnstoffreste vertheilt; das eine ist an Stickstoff (1) oder (2), das zweite an Stickstoff (4) gebunden; denn die Verbindung liefert bei der Spaltung durch Salzsäure ebenfalls Glycocoll.

Die einzige bisher bekannte Trimethylharnsäure entsteht aus der β-Dimethylverbindung; mithin ist in derselben Stickstoff (3) und (4) methylirt. Die Stellung des dritten Methyls bleibt dagegen vorläufig unbestimmt.

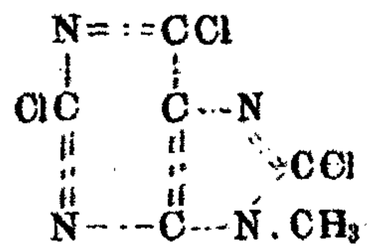
Aus der β-Monomethylharnsäure entsteht durch Phosphorpentachlorid das Dichloroxymethylpurin; ich glaube annehmen zu dürfen, dass dieser Vorgang ganz analog ist der von Wallach untersuchten Umwandlung der Säureamide in die Imidchloride.

Die Reaktion findet statt zwischen den Imidgruppen (1) und (2) und den benachbarten Carbonylgruppen. Die Imidgruppe (3) bleibt zunächst intakt; denn hier findet nachgewiesenermaassen die weitere

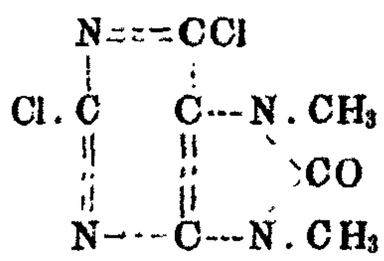
Methylirung des Dichloroxymethylpurins statt. Ich gebe deshalb dem Chlorid die Formel:



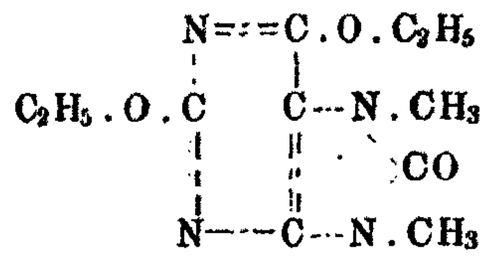
Durch weitere Behandlung mit Phosphorpentachlorid entsteht daraus das sauerstofffreie Trichlormethylpurin:



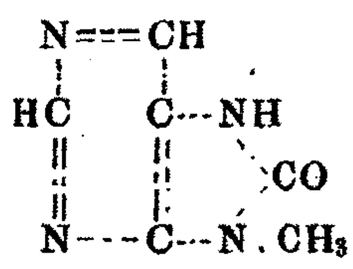
Aus diesen Betrachtungen ergeben sich für die anderen Derivate des Methylpurins folgende Formeln:



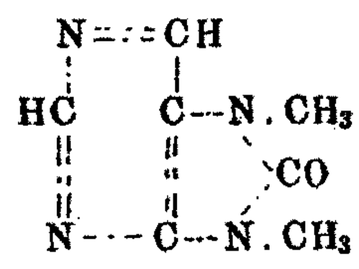
Dichloroxydimethylpurin.



Diäthoxyoxydimethylpurin.

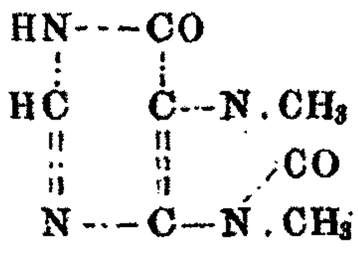


Oxymethylpurin.

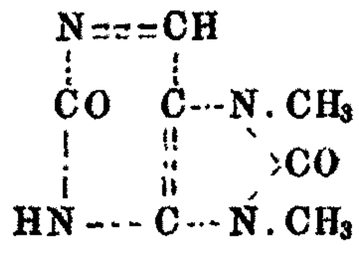


Oxydimethylpurin.

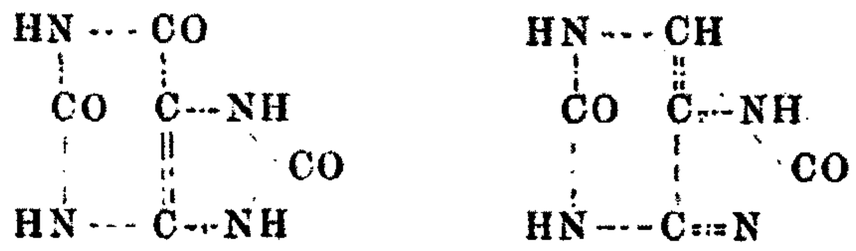
Für das Dioxydimethylpurin bleibt vorläufig die Wahl zwischen den Formeln:



oder



Zum Vergleich stelle ich schliesslich die Formeln der Harnsäure und des Xanthins zusammen:



Man ersieht daraus, dass die Verwandtschaft beider Körper geringer ist, als man früher annahm; man ersieht daraus ferner, warum alle Versuche, die Harnsäure in Xanthin zu verwandeln, fehlgeschlagen sind und warum endlich die Tetramethylharnsäure so verschieden ist von dem gleich zusammengesetzten Methoxycaffeïn.

Bei der Ausführung dieser Arbeit bin ich von den HHrn. Dr. Reisenegger und Dr. Täuber unterstützt worden, wofür ich denselben besten Dank sage.

---

422. Emil Fischer: Ueber das Triacetonamin und seine Homologen.

[Aus dem chem. Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 6. August.)

Das aus dem Triacetonamin von Heintz durch Reduktion erhaltene Alkamin kann nach dem früher Mitgetheilten[1]) als ein Hydroxytetramethylpiperidin betrachtet werden. In seinen Metamorphosen zeigt dasselbe grosse Aehnlichkeit mit dem Tropin; so wird es beim Erwärmen mit Schwefelsäure unter Verlust von Wasser in das sauerstoffreie Triacetonin $C_9H_{17}N$ verwandelt.

Genau dasselbe Verhalten zeigen die von Heintz entdeckten sauerstoffhaltigen Basen, welche aus den Aldehyden und dem Diacetonamin gebildet werden und welche dementsprechend als Analoge des Triacetonamins aufzufassen sind.

Im Nachfolgenden sind einige dieser Produkte ausführlicher beschrieben.

Zugleich benutze ich diese Gelegenheit, um manche Lücken der früheren Mittheilungen auszufüllen.

---

[1]) Diese Berichte XVI, 649.

Triacetonalkamin.

Das von mir benutzte Triacetonamin wurde nach der Vorschrift von Heintz aus Aceton und Ammoniak bereitet. Das Verfahren ist nicht allein sehr umständlich, sondern auch wenig ergiebig. Die Ausbeute betrug nicht mehr als 1 pCt. des angewandten Acetons. Es ist mir indessen nicht gelungen, durch Abänderung der Bedingungen die Methode zu verbessern.

Fast ebenso schlechte Resultate erhält man bei der weiteren Umwandlung des Triacetonamins in das wasserstoffreichere Alkamin, wenn man dabei der Vorschrift von Heintz[1]) folgt. Durch eine kleine Modification der Bedingungen habe ich indessen die letztere Schwierigkeit überwunden. Es wäre sonst nicht möglich gewesen, das für die späteren Versuche benutzte Alkamin in genügender Menge zu gewinnen.

Statt in alkalisch alkoholischer Lösung, wie Heintz vorschreibt, wird die Reduktion in schwach saurer wässriger Lösung durch Natriumamalgam bewerkstelligt. Man löst zu dem Zwecke das Triacetonamin in 10 Theilen Wasser, fügt Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction hinzu, kühlt in Eiswasser und trägt unter kräftigem Umschütteln allmälig 2procentiges Natriumamalgam ein. Sobald die Flüssigkeit alkalisch reagirt, wird von Neuem Salzsäure in kleinem Ueberschuss zugefügt. Bei vorsichtiger Operation wird der nascirende Wasserstoff vollständig fixirt und so bald dies nicht mehr der Fall, ist die Reduktion beendet.

Versetzt man jetzt die vom Quecksilber getrennte saure Lösung mit sehr concentrirter Kalilauge, so scheidet sich das Triacetonalkamin sofort als weisse krystallinische Masse ab. Zur Trennung von dem Alkali wird die Base wiederholt mit grösseren Mengen Aether behandelt. Dabei bleibt auch die von Heintz als Pseudo-Triacetonalkamin beschriebene Verbindung als feines Krystallpulver zurück. Beim Verdampfen des Aethers scheidet sich das Triacetonalkamin in grossen farblosen Krystallen ab. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Triacetonin.

Die Darstellung der Base aus dem Alkamin ist früher[2]) beschrieben. Zur völligen Reinigung wird dieselbe in das Bromhydrat verwandelt und letzteres ein- bis zweimal aus heissem Wasser umkrystallisirt. Das Salz hat die Zusammensetzung: $C_9H_{17}NHBr$.

	Gefunden	Berechnet
C	48.95	49.09 pCt.
H	8.24	8.18 »
Br	36.24	36.36 »

[1]) Ann. Chem. Pharm. 183, 303.
[2]) Diese Berichte XVI, 1604.

Das Salz krystallisirt aus heissem Wasser in grossen weissen Prismen. Versetzt man dasselbe mit concentrirter Kalilauge, so scheidet sich die Base als leicht bewegliche dem Coniin ähnlich riechende Flüssigkeit ab. Dieselbe hält hartnäckig Wasser zurück und wurde deshalb zuerst über festem Kali getrocknet und dann längere Zeit in der Wärme mit Baryumoxyd behandelt. Das so gewonnene Präparat siedet constant unter 740 mm. Druck bei 146—147°. Sonderbarer Weise gab dasselbe bei der Analyse keine scharf stimmenden Zahlen.

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_{17}N$
C	76.53	76.71	77.70 pCt.
H	12.30	12.29	12.23 »
N	10.11	—	10.07 »

Worauf die Differenz im Kohlenstoffgehalt beruht, ist mir ganz unerklärlich. Die analysirten Präparate rühren von verschiedenen Darstellungen her und waren mit besonderer Sorgfalt aus reinem analysirtem Bromhydrat gewonnen. Der gleichen Schwierigkeit begegnet man übrigens auch bei der Analyse des später beschriebenen Vinyldiacetonins.

Das Triacetonin ist giftig. Das längere Einathmen seines Dampfes erzeugt Schwindel, Kopfschmerzen und Erbrechen. Mit Wasser verbindet sich die Base sehr leicht zu einem, in langen weissen Nadeln krystallisirenden Hydrat, welches jedoch bei gelindem Erwärmen in seine Componenten zerfällt. Mit Säuren bildet sie beständige und schön krystallisirende Salze. Das Hydrochlorat ist schon früher beschrieben. Es löst sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol.

Das Jodhydrat ist ebenso wie die Bromverbindung in kaltem Wasser schwer löslich. Dasselbe gilt von dem Aurochlorat, welches aus heissem Wasser in prächtigen goldgelben Nadeln krystallisirt und die Zusammensetzung $C_9H_{17}NHClAuCl_3$ besitzt.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{18}NAuCl_4$
Au	41.2	40.8 pCt.

Nitrosotriacetonin. Versetzt man die schwefelsaure Lösung der Base mit Natriumnitrit, so scheidet sich beim gelinden Erwärmen ein schwach gelbes Oel ab, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Dasselbe wurde mit Wasserdampf destillirt. Nach den Resultaten der Analyse ist es ein Nitrosoderivat des Triacetonins und hat die Zusammensetzung $C_9H_{16}N.NO$.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{16}N_2O$
C	63.70	64.28 pCt.
H	9.40	9.52 »
N	16.52	16.60 »

Die Verbindung besitzt einen intensiven Camphergeruch, ist in Wasser fast unlöslich, dagegen in Alkohol, Aether und Benzol leicht

löslich. Aus Aether krystallisirt sie in schönen, schwach gelblich gefärbten Tafeln. Beim Kochen mit Salzsäure wird die Verbindung zerstört und eine Base regenerirt, die dem Triacetonin sehr ähnlich ist. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure wird sie ebenfalls in eine Base verwandelt, welche Fehling'sche Lösung in der Wärme stark reducirt und höchstwahrscheinlich ein secundäres Hydrazin ist. Die Nitrosoverbindung besitzt also die Eigenschaften der Nitrosamine. Mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure giebt sie indessen die Liebermann'sche Nitrosoreaktion nur sehr schwach. Die gleiche Erscheinung beobachtet man übrigens auch bei den Nitrosaminen der Fettbasen und des Piperidins. Der Grund hierfür liegt in der Beständigkeit dieser Körper gegen concentrirte Schwefelsäure.

Durch das Verhalten gegen salpetrige Säure ist das Triacetonin als Imidbase charakterisirt. Zu demselben Schlusse führt sein Verhalten gegen Jodmethyl. Es vereinigt sich damit beim Erwärmen zu dem Jodhydrat einer flüchtigen Base, welche höchstwahrscheinlich das Methyltriacetonin ist. Direkter erhält man diese Verbindung aus dem früher beschriebenen Methyltriacetonalkamin durch Erhitzen mit Schwefelsäure auf 100°.

Methyltriacetonin. Die Base wird ebenso dargestellt wie das Triacetonin. Sie ist ein farbloses, betäubend riechendes Oel, welches in Wasser ziemlich schwer löslich und mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig ist. Von dem Triacetonin unterscheidet sie sich durch die leichte Löslichkeit des brom- und jodwasserstoffsauren Salzes und durch die Unfähigkeit ein krystallisirtes Hydrat zu bilden. Von salpetriger Säure wird sie in wässriger Lösung nicht angegriffen und verhält sich mithin wie eine tertiäre Base. Charakteristisch ist das Golddoppelsalz, welches aus heissem Wasser beim langsamen Abkühlen in feinen gelben Prismen krystallisirt, die meist zu rechtwinklig verzweigten Aggregaten vereinigt sind.

Das Triacetonin ist nach seiner Bildungsweise eine ungesättigte Verbindung. Dem entspricht sein Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure, womit es sich bei höherer Temperatur zu einer Base $C_9H_{18}JN$ verbindet. Die letztere betrachte ich als

Monojodtetramethylpiperidin. Um dasselbe zu gewinnen, erhitzt man jodwasserstoffsaures Triacetonin mit der 4fachen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure während 6 Stunden auf 150°. Beim Erkalten scheidet sich das schwer lösliche Jodhydrat der Base in Prismen ab. Dasselbe ist selbst in heissem Wasser schwer löslich. Mit Kalilauge behandelt, liefert es die freie Base, die aus Aether in farblosen schönen Tafeln krystallisirt.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{18}NJ$
C	40.1	40.45 pCt.
H	6.8	6.74 »

Die Base schmilzt bei 90°, ist in Wasser unlöslich, dagegen in Alkohol, Aether, Chloroform leicht löslich. Das Hydrochlorat ist in Wasser leichter löslich als das Jodhydrat. Behandelt man dasselbe in wässriger Lösung mit Natriumamalgam, so entsteht eine jodfreie Base, welche mit dem Triacetonin grosse Aehnlichkeit hat. Ob dieselbe das gesuchte Tetramethylpiperidin ist, konnte aus Mangel an Material nicht festgestellt werden.

Pseudo-Triacetonalkamin. Unter diesem Namen hat Heintz eine feste Base beschrieben [1]), welche er bei der Darstellung des Triacetonalkamins als Nebenprodukt erhielt. Aus der Analyse des wasserhaltigen Platindoppelsalzes berechnet er für dieselbe die Formel $C_9H_{19}NO$ und erklärt sie für isomer mit dem Triacetonalkamin. Ich halte diese Formel für sehr zweifelhaft. Die Platindoppelsalze sind wenig geeignet, um die Zusammensetzung so complicirter Basen festzustellen und die Analyse des freien Pseudo-Triacetonalkamins selbst hat mir Zahlen ergeben, welche von den für die Formel $C_9H_{19}NO$ berechneten nicht unerheblich abweichen und viel besser zu der kohlenstoff- und wasserstoffärmeren Formel $C_8H_{16}NO$ bezw. $C_{16}H_{32}N_2O_2$ stimmen.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{16}NO$
C	67.7	67.7 pCt.
H	11.77	11.2 »

Ich halte jedoch auch die letztere Formel für keineswegs sicher begründet, da gerade bei den Acetonbasen die Analysen so häufig unsichere Resultate liefern.

Nach den Eigenschaften des Pseudo-Triacetonalkamins gehört dasselbe nicht mehr in die Reihe der einfachen Acetonbasen, sondern besitzt höchst wahrscheinlich ein höheres Molekulargewicht. Die Verwandtschaft der Verbindung mit dem Triacetonalkamin zeigt sich indessen noch unverkennbar in dem Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure. Erhitzt man die Verbindung mit dem dreifachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade, so verliert sie ebenfalls die Elemente des Wassers und beim Eingiessen der Lösung in Wasser scheidet sich das Sulfat einer neuen Base in feinen Nadeln ab. Ich nenne dieselbe vorläufig Pseudo-Triacetonin. Sie ist zum Unterschied vom Alkamin in Aether leicht löslich und mit Wasserdämpfen flüchtig. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 128°. Sie bildet ein schwer lösliches Brom- und Jodhydrat. Die Analyse gab je nach der Darstellung verschiedene Zahlen, deren mangelnde Uebereinstimmung die Ableitung einer Formel nicht gestattet.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 183, 308.

	Gefunden I.	II.	III.	Berechnet für $C_9H_{17}N$	$C_8H_{14}N$
C	76.5	77.6	76.7	77.7	77.4 pCt.
H	11.1	11.5	11.4	12.2	11.3 »

Die genaue Untersuchung der Substanz scheiterte ebenfalls an Materialmangel.

Unter dem Namen Vinyldiacetonamin hat Heintz[1]) eine Base $C_8H_{15}NO$ beschrieben, welche aus Diacetonamin und Acetaldehyd entsteht. Ein ähnliches Produkt erhielt er später durch Combination des Diacetonamins mit Bittermandelöl und nannte dasselbe Benzaldiacetonamin[2]). Diese Reaktion ist, wie schon Heintz andeutet, für die Aldehyde einer allgemeinen Anwendung fähig. Die betreffenden Produkte hält Heintz für Analoge des Triacetonamins. Auch diese Vermuthung wird durch meine Versuche bestätigt. Die betreffenden Basen lassen sich leicht zu Alkamin reduciren und die letzteren verlieren unter dem Einfluss von Schwefelsäure die Elemente des Wassers und verwandeln sich in sauerstofffreie Basen, welche dem Triacetonin durchaus analog sind.

Die einfachste dieser Basen ist von Heintz als Vinyldiacetonamin beschrieben. Obschon der Name die Zusammensetzung der Verbindung nicht richtig ausdrückt, halte ich es doch für zweckmässig, um eine Verwirrung in der Nomenclatur zu vermeiden, denselben beizubehalten.

Vinyldiacetonamin.

Nach der Vorschrift von Heintz wird die Base durch Kochen von saurem oxalsaurem Diacetonamin in alkoholischer Lösung mit gewöhnlichem Aldehyd bereitet. Ich habe gefunden, dass bei Anwendung von Paraldehyd die Operation leichter und die Ausbeute besser wird.

1 Theil saures oxalsaures Diacetonamin wird in 5 Theilen heissen Alkohols gelöst, 1 Theil Paraldehyd hinzugefügt und das Gemisch 50—60 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die Flüssigkeit bräunt sich stark und scheidet das Oxalat des Vinyldiacetonamins langsam als krystallinisches Pulver ab. Es empfiehlt sich das Letztere von Zeit zu Zeit abzufiltriren, und das Filtrat von Neuem zu kochen. Wenn bei weiterem Kochen die Abscheidung von Oxalat nicht mehr eintritt, wird die Lösung zur Trockne verdampft. Dabei bleibt ein dunkelbrauner halbkrystallinischer Rückstand, der zuerst mit kaltem

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 189, 214 u. 191, 124.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 193, 62.

Alkohol ausgelaugt und schliesslich längere Zeit mit siedendem Alkohol behandelt wird. Der bei dieser Operation bleibende Rest besteht noch zum grössten Theil aus dem Oxalat des Vinyldiacetonamins. Von dem Rohprodukt wurden im Ganzen etwa 40 pCt. des angewandten Diacetonaminsalzes erhalten.

Zur Reinigung wird das Oxalat in wenig heissem Wasser gelöst und durch Alkohol wieder abgeschieden. Die aus dem Salze mit Alkali in Freiheit gesetzte Base besitzt die von Heintz beschriebenen Eigenschaften.

Ihre Menge betrug durchschnittlich 20 pCt. des angewandten Diacetonaminoxalates. Das Vinyldiacetonamin ist demnach viel leichter zugänglich als das Triacetonamin.

Ebenso wie das letztere wird es durch Natriumamalgam in saurer Lösung in das entsprechende Alkamin verwandelt.

Vinyldiacetonalkamin.

Zur Darstellung der Base dient das vorher beim Triacetonalkamin beschriebene Verfahren. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Durch starkes Alkali wird die Verbindung aus der sauren Lösung sofort als krystallinische weisse Masse abgeschieden, welche auf Glaswolle filtrirt und dann zur Trennung vom Alkali in siedendem Benzol gelöst wird. Beim Abdestilliren des Benzols bleibt das Alkamin als weisse Krystallmasse zurück. Dieselbe ist in Aether ziemlich schwer, aber doch vollständig löslich.

Eine Verbindung, welche dem Pseudo-Triacetonalkamin entsprechen würde, wurde hier nicht beobachtet.

Zur Analyse wurde ein aus Aether krystallisirtes Präparat benutzt.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{17}NO$
C	67.17	67.13 pCt.
H	11.90	12.00 »
N	9.90	9.79 »

Die Base ist in Wasser und Alkohol leicht, in Chloroform und Benzol etwas schwerer, in Ligroïn und namentlich Aether schwer löslich. Sie schmilzt bei 123° und destillirt bei höherer Temperatur gröstentheils unzersetzt.

Ihre Salze mit den Mineralsäuren sind in Wasser leicht löslich und krystallisiren beim Verdunsten der Lösung.

Das Sulfat bildet lange flache Prismen, das Hydrochlorat feine Nadeln. Auch das Gold- und das Platindoppelsalz sind leicht löslich.

Das Vinyldiacetonalkamin hat die gleiche Zusammensetzung wie das von Wertheim und zuletzt von A. W. Hofmann untersuchte Conhydrin und zeigte mit demselben so grosse Verwandtschaft, dass es nahe liegt, beide Basen als ähnlich constituirt zu betrachten. Ich

beabsichtige, diese Vermuthung durch einen genauen Vergleich derselben zu prüfen.

Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure verliert das Vinyldiacetonalkamin ebenfalls 1 Molekül Wasser und verwandelt sich in das sauerstofffreie

Vinyldiacetonin.

Die Base wird ebenso dargestellt wie das Triacetonin. Destillirt man die in Wasser gegossene schwefelsaure Lösung nach dem Uebersättigen mit Alkali, so geht sie mit den Wasserdämpfen als betäubend dem Coniin ähnlich riechendes Oel über. Ein beträchtlicher Theil bleibt dabei im Wasser gelöst. Man versetzt deshalb das Destillat mit sehr concentrirter Kalilauge oder mit festem Aetzkali und trennt das abgeschiedene Oel von der alkalischen Lösung.

Die so erhaltene Rohbase destillirte nach dem Trocknen über festem Kali und Baryumoxyd zwischen 132 und 137°. Sie gab bei der Analyse Zahlen, welche nicht unerheblich von den für die Formel $C_8H_{15}N$, berechneten abweichen.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{16}NJ$
C	75.8	76.8 pCt.
H	11.8	12.0 »
N	12.0	11.2 »

Zur völligen Reinigung wurde deshalb die Base zunächst in das schön krystallisirende Jodwasserstoffsalz verwandelt. Dasselbe scheidet sich aus der concentrirten heissen wässrigen Lösung beim Erkalten in feinen zu kugligen Aggregaten vereinigten Nadeln ab und hat über Schwefelsäure getrocknet die Zusammensetzung $C_8H_{15}NHJ$.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{16}NJ$
C	37.73	37.94 pCt.
H	6.30	6.33 »
N	5.74	5.53 »
J	50.00	50.20 »

Die aus dem reinen Salz durch Alkali abgeschiedene und mit Baryumoxyd getrocknete Base destillirte constant bei 137° unter 741 mm Druck. Merkwürdiger Weise gaben die Analysen dieses Präparates, ebenso wie diejenigen des freien Triacetonins keine scharf stimmenden Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{15}N$
C	76.1	76.8 pCt.
H	11.9	12.0 »

Ich habe mich indessen mit den vorstehenden Resultaten begnügt, da die Zusammensetzung der Base durch die Analyse ihrer Salze mit hinreichender Sicherheit festgestellt ist.

Das Vinyldiacetonin ist in kaltem Wasser leichter löslich, als in heissem, mit Alkohol, Aether, Chloroform mischt es sich in jedem Verhältniss, mit Wasser bildet es kein festes Hydrat und kann dadurch leicht von dem sonst sehr ähnlichen Triacetonin unterschieden werden. Durch salpetrige Säure wird die Base unter den gleichen Bedingungen wie das Triacetonin in ein öliges Nitrosamin verwandelt.

Das schön krystallisirende und in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Jodhydrat ist oben beschrieben; viel leichter löslich ist das Chlor- und das Bromhydrat. Letzteres scheidet sich aus der sehr concentrirten, heissen, wässrigen Lösung in kleinen anscheinend rhombischen Pyramiden ab und hat die Zusammensetzung $C_8H_{15}NHBr$.

	Gefunden	Berechnet
Br	38.77	38.83 pCt.

Charakteristisch ist das schwer lösliche Golddoppelsalz.

Mit Jodwasserstoffsäure vereinigt sich das Vinyldiacetonin unter den gleichen Bedingungen wie das Triacetonin und bildet eine Base $C_8H_{16}NJ$, welche ich als Jodtrimethylpiperidin betrachte. Die Base schmilzt bei 60° und krystallisirt aus Aether in schönen, farblosen rectangulären Prismen. Sie ist in Wasser fast unlöslich. Ihr jodwasserstoffsaures Salz ist ebenfalls in Wasser sehr schwer löslich und hat die Zusammensetzung $C_8H_{16}JNHJ$.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{17}NJ_2$
C	24.85	25.19 pCt.
H	4.60	4.46 »
N	3.70	3.67 »

Benzaldiacetonin.

Aehnlich dem Acetaldehyd verbindet sich auch das Bittermandelöl mit dem Diacetonamin zu einer Base $C_{13}H_{17}NO$, welche von Heintz entdeckt [1]) und Benzaldiacetonamin genannt wurde. Leider habe ich früher diese Mittheilung von Heintz übersehen und die Base nochmals unter dem Namen Benzdiacetonamin beschrieben [2]). Indem ich diesen Irrthum berichtige, halte ich mich zugleich verpflichtet, den von Heintz gewählten Namen anzunehmen und auf die Derivate der Base zu übertragen.

Heintz hat die Base selbst und ihre Salze eingehend beschrieben. Ich habe dann später nachgewiesen, dass dieselbe durch Reduktion mit Natriumamalgam in salzsaurer Lösung in die Alkoholbase $C_{13}H_{19}NO$, das Benzaldiacetonalkamin [3]), verwandt wird. Der früheren Angabe

[1]) Ann. Chem. Pharm. 193, 62.
[2]) Diese Berichte XVI, 2237.
[3]) Diese Berichte XVI, 2237.

über die Darstellung der letzteren Verbindung habe ich nur zuzufügen, dass die Reduktion hier keineswegs so glatt verläuft, wie bei den Fettbasen und dass die Ausbeute an Alkamin nicht mehr als 25 Prozent des Benzaldiacetonamins beträgt. Die freie Base ist ein farbloses Oel, welches selbst in einer Kältemischung nicht erstarrt. Erhitzt man dieselbe oder ihr Hydrochlorat mit dem dreifachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure $1^1/_2$ Stunden auf 100^0, so verwandelt sie sich unter Wasseraustritt in das Benzaldiacetonin. Dasselbe wird aus der mit Wasser verdünnten schwefelsauren Lösung durch Natronlauge abgeschieden und zur Reinigung mit Wasserdampf destillirt.

Der Geruch der Base erinnert zugleich an den des Piperidins und des Bittermandelöls. Sie erstarrt selbst bei -20^0 noch nicht, destillirt unzersetzt, ist in Wasser fast unlöslich, dagegen in Alkohol und Aether sehr leicht löslich.

Das Hydrochlorat ist in Wasser leicht löslich.

Das Bromhydrat löst sich in kaltem Wasser ziemlich schwer und krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen Tafeln oder Nadeln.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{18}N$
Br	29.61	29.85 pCt.

Noch schwerer löslich in Wasser ist das Jodhydrat. Dasselbe krystallisirt ebenfalls in Nadeln, welche die Zusammensetzung

$$C_{13}H_{17}NHJ$$

besitzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{18}NJ$
C	49.70	49.52 pCt.
H	5.81	5.71 »
N	4.38	4.44 »
J	40.1	40.33 »

Das Golddoppelsalz fällt auf Zusatz von Goldchlorid zur salzsauren Lösung als gelbes Oel, welches in heissem Wasser ziemlich leicht löslich ist und sich bei längerem Stehen in lange, gelbe, lancettartige Krystalle verwandelt.

In saurer Lösung mit Natriumnitrit bei gelinder Wärme behandelt, verwandelt sich das Benzaldiacetonin in ein indifferentes Oel, welches unzweifelhaft ein Nitrosamin ist.

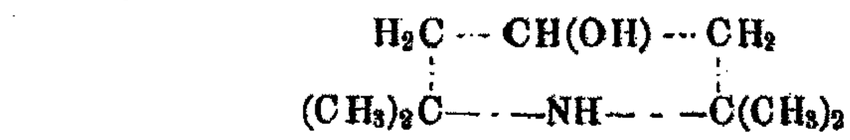
Constitution der Acetonine.

Dem Triacetonamin hat Heintz auf Grund seiner Oxydationsversuche die Formel

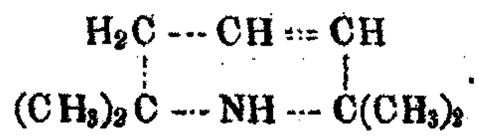
$$\begin{array}{ccccc} H_2C & \cdots & CO & \cdots & CH_2 \\ \vdots & & & & \vdots \\ (CH_3)_2C & \cdots & NH & \cdots & C(CH_3)_2 \end{array}$$

gegeben.

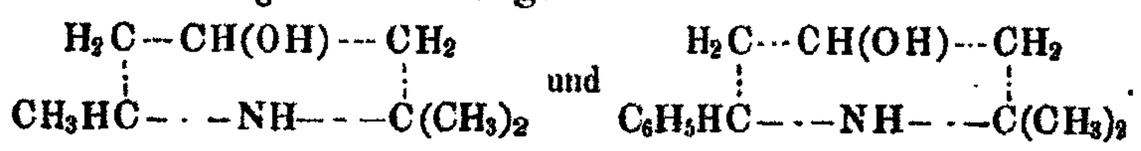
Für das daraus entstehende Alkamin, welches ebenfalls Imidbase ist, ergiebt sich ohne Weiteres die schon früher besprochene Formel



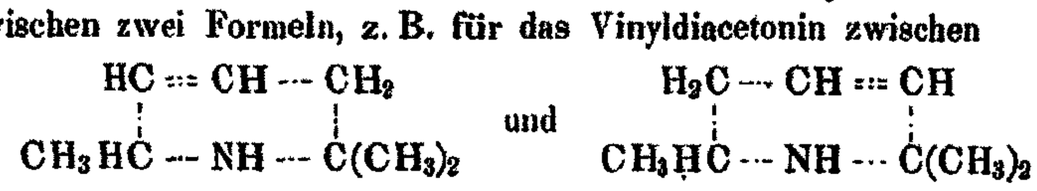
Dieselbe steht im besten Einklang mit dem Verhalten der Base. Ich mache besonders auf die grosse Aehnlichkeit derselben und ihrer Methylverbindung mit dem von Ladenburg ausführlich untersuchten Tropin [1]) aufmerksam. Aus dem Alkamin entsteht durch Wasserabspaltung das Triacetonin. Dasselbe ist, wie vorher nachgewiesen wurde, ebenfalls Imidbase. Es entsteht also aus dem Alkamin in der Weise, dass das Hydroxyl mit dem Wasserstoff einer benachbarten Methylengruppe als Wasser austritt. Seine Constitutionsformel ist mithin



Das Vinyl- und Benzaldiacetonamin sind in ihren Metamorphosen dem Triacetonamin so ähnlich, dass man ihnen ohne Bedenken eine analoge Constitution zuschreiben darf. Dasselbe gilt für die Alkamine, welchen ich folgende Formeln gebe:

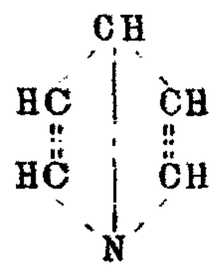


Bei den daraus entstehenden Acetoninen bleibt jedoch die Wahl zwischen zwei Formeln, z. B. für das Vinyldiacetonin zwischen



Die Kenntniss der Acetonine scheint mir für die Beurtheilung der Constitution des Pyridins nicht ohne Bedeutung zu sein.

Bekanntlich ist der älteren Pyridinformel in neuerer Zeit die Formel



entgegengestellt worden.

Bei dem zuvor besprochenen Wasseraustritt aus den Hydroxylbasen der Piperidinreihe sind die Bedingungen für das Zustandekommen einer solchen Stickstoff-Kohlenstoffbindung besonders günstig.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 217, 114.

Trotzdem hat der Versuch gezeigt, dass die Imidgruppe bei jener Reaktion intakt bleibt, dass dagegen in der Kohlenstoffkette eine ungesättigte Gruppe entsteht.

Von einer besonderen Neigung des Stickstoffes mit dem in der Parastellung befindlichen Kohlenstoffatom in Bindung zu treten, kann hier also gewiss keine Rede sein.

Bei dem wasserstoffärmeren Pyridin mögen nun allerdings die Verhältnisse etwas anders liegen. So lange wir aber darüber nichts Bestimmtes wissen und so lange die neue Pyridinformel durch keine entschiedeneren Gründe gestützt wird, als die von Riedel, Bernthsen und Hantzsch vorgebrachten, verdient dieselbe nicht der älteren vorgezogen zu werden.

Bei dieser Untersuchung habe ich mich der eifrigen Beihülfe des Hrn. Dr. Ernst Täuber erfreut, wofür ich demselben besten Dank sage.

---

423. Emil Fischer und H. Koch: Ueber Trimethylendiamin.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 6. August.)

Für die Synthese von sauerstoffarmen Körpern der Harnsäuregruppe schien uns das Trimethylendiamin ein geeignetes Ausgangsmaterial zu sein. Wir haben deshalb die noch unbekannte Base aus dem Trimethylenbromid mit Hülfe von alkoholischem Ammoniak dargestellt. Den gleichen Versuch hat ohne Erfolg vor vier Jahren Niederist[1]) angestellt. Er beschreibt eine Reihe von complicirten Produkten, welche bei dieser Reaktion entstehen, hat aber die Bildung der einfachen Verbindung übersehen.

Die Darstellung der Base gelingt sehr leicht in folgender Weise. Ein Gemisch von 1 Gewichtstheil Trimethylenbromid und 8—9 Gewichtstheilen einer bei 0° gesättigten alkoholischen Ammoniaklösung wird in gut verschlossenen Gefässen bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Nach drei bis vier Tagen ist in der Regel das Bromid verschwunden und die Reaktion beendet. Man erkennt diesen Punkt sehr leicht, indem man eine Probe der Flüssigkeit zur Verjagung des Alkohols auf dem Wasserbade verdampft und den Rückstand mit Wasser versetzt, wobei er sich klar lösen muss. Die gesammte alkoholische Flüssigkeit wird nun bis zur Trockene verdampft. Der dabei bleibende,

[1]) Monatshefte für Chemie 1880, pag. 838.

schwach gelblich gefärbte Rückstand enthält neben wenig Bromammonium die Hauptmenge des Trimethylendiamins als bromwasserstoffsaures Salz und ausserdem noch die Bromverbindungen complicirt zusammengesetzter Basen, deren Eigenschaften ungefähr den Schilderungen von Niederist entsprechen und für welche wir uns nicht weiter interessirt haben. Zur Isolirung des Trimethylendiamins wird der Salzrückstand in Wasser gelöst, mit überschüssigem Alkali versetzt und die flüchtigen Basen abdestillirt. Die ersten Antheile des Destillats enthalten neben Diamin Ammoniak. Man thut gut, dieselben besonders aufzufangen, dann einige Zeit bis zur Entfernung des Ammoniaks am Rückflusskühler zu kochen und schliesslich die Lösung mit dem Hauptdestillate wieder zu vereinigen. Die Lösung wird jetzt mit Salzsäure neutralisirt und verdampft. Aus der stark concentrirten Lauge scheidet sich beim Aufbewahren über Schwefelsäure das Hydrochlorat des Trimethylendiamins in prachtvollen wasserklaren, schön ausgebildeten Säulen ab. Die Ausbeute an diesem Salz beträgt ungefähr 18 pCt. des angewandten Trimethylenbromids.

Zur Umwandlung in die freie Base wird das feingepulverte Hydrochlorat mit wenig concentrirter Kalilauge übergossen und in das breiartige Gemisch gepulvertes Aetzkali allmählich eingetragen. Dabei scheidet sich die Base zum Theil als Oel ab, welches aber so in die Salzmasse eingebettet ist, dass eine mechanische Trennung bei kleinen Mengen kaum möglich ist. Man thut deshalb gut, das ganze Gemisch aus dem Oelbade zu destilliren, wobei man zuletzt die Temperatur des Bades auf 200° steigert. Das klare Destillat ist ein Gemisch der Base mit Wasser. Versetzt man dasselbe mit festem Aetzkali, so scheidet es sich in eine wässrige und eine ölige Schicht. Die letztere wird abgehoben und zuerst über festem Aetzkali und dann längere Zeit über Baryumoxyd getrocknet und destillirt.

Die entwässerte Base siedet unter einem Druck von 738 mm constant bei 135—136° und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_3H_6(NH_2)_2$
C	48.5	48.6 pCt.
H	13.6	13.5 »

Das Trimethylendiamin ist eine farblose, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit, welche mit dem Aethylen- und Propylendiamin die grösste Aehnlichkeit zeigt. An feuchter Luft bildet es Nebel. In kohlensäurehaltiger Luft verwandelt es sich bald in das feste Carbonat. Mit wenig Wasser zusammengebracht, bildet es unter starker Erwärmung ein öliges Gemisch, welches höchst wahrscheinlich Hydrate der Base enthält. Mit Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform ist es ebenfalls leicht mischbar. Gummi und Kork werden durch die wasserfreie Verbindung sehr rasch angegriffen.

Wie zu erwarten war, verbindet sich die Base mit zwei Aequivalenten Säure. Das Hydrochlorat hat die Zusammensetzung

$$C_3H_6(NH_2 . HCl)_2.$$

Zur Analyse diente ein bei 100° getrocknetes Präparat:

	Gefunden	Berechnet
C	24.7	24.5 pCt.
H	8.2	8.16 »
N	18.7	19.04 »
Cl	48.5	48.3 »

Das Salz ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in grossen Säulen mit schiefen Endflächen. In Alkohol ist es selbst in der Hitze schwer löslich und in Aether unlöslich.

Das Hydrobromat hat ganz ähnliche Eigenschaften.

	Gefunden	Berechnet für $C_3H_6(NH_2HBr)_2$
C	14.97	15.25 pCt.
H	5.06	5.08 »
N	11.9	11.86 »
Br	67.2	67.8 »

Das neutrale Sulfat und das Nitrat krystallisiren ebenfalls, sind aber in Wasser so leicht löslich, dass sie an feuchter Luft zerfliessen.

Schwerer löslich in Wasser ist das Platinsalz. Dasselbe scheidet sich aus der heissen Lösung in prächtigen hellrothen, glänzenden Prismen aus und hat die Formel: $C_3H_6(NH_2)_2H_2PtCl_6$.

	Gefunden	Berechnet
Pt	40.1	40.28 pCt.

Wir beabsichtigen, die Base genauer zu untersuchen und hoffen dabei, besonders durch Einführung von Carbonyl oder Sulfocarbonyl, Produkte zu gewinnen, welche den Kohlenstoff-Stickstoffkern des Alloxans enthalten.

---

424. E. Froehlich: Ueber Derivate des Pseudocumidins.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLVIII.)

(Eingegangen am 6. August.)

Das Pseudocumidin wurde im Jahre 1867 von L. Schaper[1]) durch Nitriren und Amidiren des Pseudocumols dargestellt. Vor etwa zwei Jahren gelang es A. W. Hofmann[2]), aus dem nach seiner Methode der Atomwanderung durch Erhitzen von salzsaurem Xylidin mit Methylalkohol resultirenden Basengemisch ein trimethylirtes Anilin

[1]) Zeitschr. f. Chem., N. F. III, 12.
[2]) Diese Berichte XV, 2895.

zu isoliren, das in allen seinen Eigenschaften mit dem Schaper'schen Pseudocumidin übereinstimmte, so dass der genannte Forscher nicht anstand, beide Körper für identisch zu erklären.

Die Hofmann'sche Reaction gestattet die Darstellung des Pseudocumidins im Grossen; somit ist eine willkommene Gelegenheit geboten, diesen schönen Körper eingehender, als es sonst wohl möglich wäre, zu studiren.

Es schien mir von Interesse, die Darstellung eines dem Döbner-schen [1]) Benzoanilin analog zusammengesetzten Benzopseudocumidins zu versuchen, weil sich an die Existenz desselben einige theoretische Folgerungen knüpfen lassen, deren Besprechung ich mir für eines der nächsten Hefte vorbehalte.

Das Experiment hat in der That den erwarteten Körper geliefert und ich lege der Gesellschaft im Folgenden die Ergebnisse meiner Untersuchung vor.

Von den Herren A. W. Hofmann und C. A. Martius erhielt ich das zu den Versuchen nöthige Cumidin. Es ist mir eine angenehme Pflicht, denselben für ihre freundliche Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszudrücken.

Zunächst war es erforderlich, das

Phtalpseudocumid: $C_6H_2(CH_3)_3N:(C_8H_4O_2)$

darzustellen. Dasselbe wird erhalten durch Erhitzen ungefähr gleicher Molecüle Cumidin und Phtalsäureanhydrid im Kolben mit aufsteigendem Rohr. Alsbald beginnt eine stürmische Wasserentwicklung, die zur Folge hat, dass auch etwas Cumidin mit fortgerissen wird. Aus diesem Grunde wendet man zweckmässig einen kleinen Ueberschuss von Cumidin an (75 g Cumidin auf 75 g Phtalsäureanhydrid), um im Reactionsprodukt nicht unverändertes Phtalsäureanhydrid zu haben, das sich nur schwer entfernen lässt. Während des Erhitzens färbt sich die Masse dunkelbraun; hat die Wasserentwicklung aufgehört, so lässt man die Schmelze hinreichend abkühlen und vermischt sie alsdann mit etwa dem gleichen Volumen Alkohol. Die neue Verbindung scheidet sich sogleich in rhombischen Krystallen aus, die nur abgesaugt und mit Alkohol gewaschen zu werden brauchen, um sie nahezu rein zu erhalten. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Behufs der Analyse wurde die Verbindung noch ein bis zweimal aus heissem Eisessig umkrystallisirt. Eine Elementaranalyse ergab das erwartete Resultat:

	Ber. für $C_{17}H_{15}NO_2$	Gefunden
C	76.98	76.89 pCt.
H	5.66	5.92 »

[1]) Ann. Chem. Pharm. 210, 266.

Das Phtalpseudocumid schmilzt bei einer Temperatur von 148° und lässt sich jenseits des Quecksilbersiedepunktes unzersetzt destilliren; dasselbe ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, warmem Eisessig und wird aus letzterem Lösungsmittel in schön ausgebildeten rhombischen Krystallen erhalten. Des öfteren krystallisirt es auch in langen Nadeln, die beim Schütteln, oft aber auch ohne eine bemerkbare äussere Veranlassung sich wieder in rhombische Platten verwandeln. Der umgekehrte Process ist niemals beobachtet worden.

Phtalbenzopseudocumid: $C_6H_5CO.C_6H(CH_3)_3N:(C_8H_4O_2)$.

Eine Mischung von 75 g Phtalpseudocumid und 40 g Benzoylchlorid wird in einem mit Luftkühler versehenen Kolben im Oelbad auf eine Temperatur von 175—180° erhitzt unter Zusatz einiger Gramme völlig trocknen gepulverten Chlorzinks. Die Reaktion vollzieht sich unter Chlorwasserstoffentwicklung genau so, wie sie Döbner bei der Benzoylirung des Phtalanils beobachtet hat. Nach Ablauf je zweier Stunden frischt man die allmählich erlahmende Chlorwasserstoffentwicklung durch einen neuen Zusatz von etwas Chlorzink wieder auf.

Bei den angegebenen Quantitäten empfiehlt es sich nicht längere und nicht kürzere Zeit als circa 8 Stunden zu erhitzen. Auch die Einhaltung der erwähnten Temperatur ist von Bedeutung; erhitzt man länger und höher als angegeben, so verringert man die Ausbeute in zweierlei Hinsicht: einmal, weil sich alsdann eine ganz erhebliche Menge Harz bildet, dann aber auch, weil sich dieses Harz, sobald es nur in irgend grösserer Menge auftritt, äusserst schwierig aus dem Reactionsprodukt entfernen lässt.

Hält man die angegebenen Bedingungen richtig ein, so resultirt aus der fast schwarz gefärbten Schmelze nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisiren aus heissem Eisessig (vor dem zweiten Umkrystallisiren setzt man zweckmässig etwas Thierkohle zu) bereits eine farblose glänzende Krystallmasse von Phtalbenzopseudocumid, die den constanten Schmelzpunkt von 181° zeigt. Die Ausbeute beträgt 33.3 pCt. der theoretischen.

Die Analyse ergab die der Formel $C_{24}H_{19}NO_3$ entsprechenden Werthe:

	Ber. für $C_{24}H_{19}NO_3$	Gefunden
C	78.05	78.01 pCt.
H	5.15	5.53 »

Das Phtalbenzopseudocumid ist in kaltem und warmem Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff schwer löslich,

leicht löslich dagegen in heissem Eisessig. Aus letzterem krystallisirt es in kleinen glänzenden Rhomboëdern. Wird es in kleinen Portionen rasch destillirt, so geht es unzersetzt über; beim langsamen Destilliren dagegen zersetzt es sich vollkommen: in der Retorte verbleibt eine grosse Menge poröser Kohle, während sich in der Vorlage ein dünnflüssiges Harz ansammelt, welches nicht weiter untersucht worden ist. In den Mutterlaugen von der Darstellung des Phtalbenzopseudocumids ist in geringer Menge ein in kaltem Eisessig leicht, in Alkohol schwer löslicher Körper enthalten, der noch nicht in reinem Zustande gewonnen werden konnte. Derselbe fängt bei 190° an zusammenzusintern, schmilzt aber erst bei circa 240° glatt durch, so dass das Kriterium des Individuellen vorläufig völlig fehlt. Vielleicht gelingt es später, diesen Körper in solchen Quantitäten zu erhalten, dass an ein erfolgreiches Umkrystallisiren gedacht werden kann.

Benzopseudocumidin, $C_6H_5CO.C_6H(CH_3)_3NH_2$.

Beim Erhitzen des Phtalbenzopseudocumids mit alkoholischer Kalilösung geht dasselbe nicht alsobald in das Benzocumidin über, sondern bildet zunächst eine jedenfalls der Phtalanilsäure analog zusammengesetzte Phtalbenzopseudocumidsäure von der Formel:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CONHC_6H(CH_3)_3(C_6H_5CO) \\ COOH \end{matrix},$$

die jedoch erst später genauer untersucht werden soll. $^1/_4$stündiges Erhitzen am Rückflusskühler genügt, um die Bildung dieser Säure zu vollenden.

Die Addition des zweiten Molecüles Wasser zur Bildung der Base erfolgt durch alkoholisches Kali nur äusserst schwierig: erst 24stündiges Erhitzen im geschlossenen Rohr bei 100° liefert eine einigermaassen gute Ausbeute an Base, obgleich sich auch dann noch eine erhebliche Quantität unzersetzter Phtalbenzocumidsäure in dem Reactionsprodukt vorfindet.

Entweder hat sich das Benzocumidin schon in der Einschlussröhre in Krystallen abgeschieden, oder aber, es fällt auf Zusatz von Wasser krystallinisch nieder, während das phtalsaure Kalium, sowie das phtalbenzocumidsaure Kalium in Lösung gehen. Nach dem Abfiltriren der Base kommt es noch darauf an, das phtalbenzocumidsaure Kalium, das natürlich bei erneuter Behandlung mit alkoholischem Kali wiederum Base liefert, von dem phtalsauren Kalium zu trennen. Dies gelingt leicht durch starkes Einengen der Flüssigkeit. Das phtalbenzocumidsaure Kalium besitzt wie viele Salze die Eigenschaft, in concentrirter Alkalilauge unlöslich zu sein. Es scheidet sich daher bei hinreichender Concentration der Flüssigkeit ölförmig auf dem Boden der Abdampfschale aus und kann in diesem Zustande sogar mit Wasser

gewaschen werden, ohne dass man erhebliche Verluste zu befürchten hätte. Nach längerer Zeit erstarrt es krystallinisch und ist alsdann in Wasser sehr leicht löslich. Säuren fällen aus der Lösung die Phtalbenzocumidsäure.

Weit schneller, und ohne dass die Bildung eines intermediären Produktes constatirt werden konnte, erfolgt die Verseifung des Phtalbenzopseudocumids durch concentrirte Salzsäure. 4stündiges Erhitzen im Einschlussrohr auf eine Temperatur von 140—150° genügt, um die vollständige Zersetzung der Phtalverbindung herbeizuführen. Phtalsäure und salzsaures Salz der Base haben sich in der Röhre krystallinisch abgeschieden. Man kocht mit Wasser aus, filtrirt von der theilweise ungelöst bleibenden Phtalsäure ab und versetzt das Filtrat mit Ammoniak, worauf die Base in hellgelben Flocken niederfällt.

Mit überraschender Leichtigkeit endlich lässt sich das Phtalbenzopseudocumid vermittelst concentrirter Schwefelsäure verseifen. Dasselbe löst sich mit goldgelber Farbe schon in der Kälte in der Schwefelsäure auf; beim Erhitzen verblasst die Farbe mehr und mehr, und hat das Thermometer die Temperatur von 160° erreicht, so ist die Zersetzung vollendet. Man verdünnt mit Wasser und übersättigt mit Alkali. Leider verharzt bei dieser Art der Verseifung ein beträchtlicher Theil der Substanz; die Base scheidet sich zunächst ölförmig ab und bedarf einer oftmaligen Reinigung. So dürfte sich diese Methode, trotzdem sie nur wenige Minuten zur Ausführung beansprucht, nicht empfehlen, so lange man mit dem Material haushälterisch umzugehen Ursache hat.

Das auf die eine oder andere Weise erhaltene Benzopseudocumidin stellt, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, prachtvoll citronengelb gefärbte lange Nadeln dar. Es ist dimorph: aus sehr verdünnten Lösungen scheidet es sich in lebhaft glänzenden, hellgelben Blättchen aus. Der Schmelzpunkt beider Krystallformen liegt bei 130°.

Die Verbrennung ergab die folgenden Werthe:

Ber. für $C_{16}H_{17}NO$		Gefunden I.	II.	III.	
C	80.34	80.33	80.37	—	pCt.
H	7.11	7.31	7.38	—	»
N	5.86	—	—	6.05	»

Das Benzopseudocumidin ist fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Es lässt sich jenseits des Siedepunktes des Quecksilbers unzersetzt destilliren. Mit Wasserdampf ist es nicht mehr flüchtig.

Das Benzocumidin ist eine wohl charakterisirte einsäurige primäre Base. Die Salze desselben krystallisiren sämmtlich ausgezeichnet. Die Analyse des in schönen orangegelben Nadeln krystallisirenden

Platinsalzes führte zu der Formel $(C_{16}H_{17}NO, HCl)_2PtCl_4$, welche 21.87 pCt. Platin verlangt; gefunden wurde 21.77 pCt.

Benzoylverbindung: $C_6H_5CO.C_6H(CH_3)_3NH(C_6H_5CO)$. Im molecularen Verhältniss zusammen gebrachtes Benzocumidin und Benzoylchlorid vereinigt sich schon in der Kälte unter starker Wärmeentwickelung zu Benzoylbenzopseudocumidid. Kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade führt die Reaction zu Ende. Man krystallisirt die neue Verbindung zweimal aus heissem Eisessig um und erhält sie daraus in schönen farblosen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 227°. Das Benzoylbenzopseudocumidid ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in heissem Eisessig.

Eine Kohlen- und Wasserstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

	Ber. für $C_{23}H_{21}NO_2$	Gefunden
C	80.47	80.54 pCt.
H	6.12	6.30 »

Phenol, $C_6H_5CO.C_6H(CH_3)_3OH$. In angesäuertem Wasser aufgeschwemmtes schwefelsaures Benzocumidin wird mit einer verdünnten Lösung der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt. Man erhält eine hellgelbe klare Lösung, die sich nach einigen Minuten trübt und unter Stickstoffentwickelung das Phenol abscheidet. Die beste Ausbeute wird erzielt, wenn man die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlässt. Nach vollendeter Reaction schüttelt man das gebildete Phenol mit Aether aus, verdampft den Aether und löst, um geringe Mengen harziger Produkte zu entfernen, in verdünnter Natronlauge. Hierauf fällt man mit Salzsäure und krystallisirt das Phenol aus verdünntem Alkohol um. — Dasselbe bildet farblose glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 187°, die sich am Licht gelb färben. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Von Natronlauge wird es mit dunkelgelber Farbe aufgenommen. Mit Wasserdämpfen ist es nicht flüchtig.

Elementaranalyse:

	Ber. für $C_{16}H_{16}O_2$	Gefunden
C	80.00	80.14 pCt.
H	6.67	6.73 »

Ueber weitere Derivate und Reactionsverhältnisse des Benzopseudocumidins wird demnächst berichtet werden.

Noch sei einiger interessanter Umbildungen des Phtalpseudocumids gedacht.

Phtalpseudocumidamid: $C_6H_4 < \begin{matrix} CO.NHC_6H_2(CH_3)_3 \\ CO.NH_2 \end{matrix}$.

Auffallend verschieden ist das Verhalten des Phtalcumids im Vergleich zum Phtalanil dem Ammoniak gegenüber. Mit der grössten

Leichtigkeit bildet sich beim Kochen von Phtalanil mit Alkohol und wässerigem Ammoniak das leicht lösliche Ammoniumsalz der Phtalanilsäure[1]). Ganz anders verhält sich das Phtalpseudocumid. Setzt man zu einer heiss gesättigten alkoholischen Lösung desselben Ammoniak in geringem Ueberschuss, so erstarrt nach einigen Minuten die ganze Masse zu einem voluminösen Krystallbrei. Die so erhaltene Verbindung wird 1—2 mal aus heissem Alkohol umkrystallisirt, in welchem sie nur äusserst schwer löslich ist, und zeigt alsdann den constanten Schmelzpunkt von 218°, bei welcher Temperatur sie in Ammoniak und Phtalcumid zerfällt.

Das Verhalten des neuen Körpers ist ganz das eines normalen Amids, und so lag die Vermuthung nahe, dass derselbe durch eine einfache Anlagerung von Ammoniak an das Phtalcumid entstanden sei, indem aus

$$\underset{\text{Phtalpseudocumid}}{C_6H_4 <^{CO}_{CO} : NC_6H_2(CH_3)_3} + NH_3 = \underset{\text{Phtalpseudocumidamid}}{C_6H_4 <^{CONHC_6H_2(CH_3)_3}_{CONH_2}}$$

gebildet wird.

Die Analyse hat diese Voraussetzung völlig bestätigt; es wurden folgende Zahlen erhalten:

	Ber. für $C_{17}H_{18}N_2O_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	72.34	72.21	—	pCt.
H	6.38	6.64	—	»
N	9.93	—	10.16	»

Das Phtalcumidamid ist in theoretischer Hinsicht von einigem Interesse, weil es das erste substituirte Phtalamid darstellt. Man hat sich bekanntlich bisher vergeblich bemüht, sowohl das Phtalamid

$$C_6H_4 <^{CO.NH_2}_{CO.NH_2}$$

als auch ein substituirtes Phtalamid z. B.

$$C_6H_4 <^{CO.NHC_6H_5}_{CO.NHC_6H_5} \text{ oder } C_6H_4 <^{CO.NHC_6H_5}_{CO.NH_2}$$

darzustellen; man erhielt immer nur Phtalimid

$C_6H_4 <^{CO}_{CO} : NH$, resp. substituirtes Phtalimid $C_6H_4 <^{CO}_{CO} : NC_6H_5$.

Das Phtalcumidamid ist fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether. Aus heissem Alkohol krystallisirt es in feinen farblosen Nadeln. Durch alkoholische Kalilösung wird es unter Ammoniakentwickelung in das Kaliumsalz der nachher zu besprechenden Phtalpseudocumidsäure übergeführt.

[1]) Laurent und Gerhardt, Ann. Chem. Pharm. 68, 34.

Durch concentrirte Schwefelsäure zerfällt es in Phtalsäure, Ammoniak und Cumidin.

Bemerkenswerth ist die Unfähigkeit des Pseudocumidins, eine Sulfonsäure zu bilden. Auch das Phtalpseudocumid wird durch concentrirte Schwefelsäure in Phtalsäure und Cumidin gespalten, ohne dass sich eine Spur einer Sulfonsäure erzeugte. — In gleicher Weise wie Ammoniak wirkt monoalkylirtes Ammoniak auf Phtalcumid ein. So entsteht aus Methylamin und Phtalcumid das

Methylphtalpseudocumidamid: $C_6H_4 <^{CO.NHC_6H_2(CH_3)_3}_{CO.NHCH_3}$.

Diese Verbindung verhält sich ganz analog dem Phtalcumidamid; sie bildet feine verfilzte Nadeln (aus heissem Alkohol), ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether. Das Methylphtalcumidamid schmilzt unter Zersetzung bei 215°. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es ebenfalls in seine Componenten gespalten.

Eine Kohlen- und Wasserstoffbestimmung gab die folgenden Zahlen:

	Ber. für $C_{18}H_{20}N_2O_2$	Gefunden
C	72.97	72.82 pCt.
H	6.76	6.95 »

Es wurde ferner noch das

Allylphtalpseudocumidamid: $C_6H_4 <^{CO.NHC_6H_2(CH_3)_3}_{CO.NHC_3H_5}$

dargestellt. Auch dieser Körper schliesst sich in seinem Verhalten ganz dem Phtalcumidamid an; er zeichnet sich lediglich durch seine grössere Löslichkeit in Alkohol aus, aus welchem er in rosettenförmig gruppirten, seideglänzenden Nadeln auskrystallisirt, die unter Zersetzung bei einer Temperatur von 179° schmelzen. Concentrirte Schwefelsäure regenerirt Cumidin.

Elementaranalyse:

	Ber. für $C_{20}H_{22}N_2O_2$	Gefunden
C	74.54	74.49 pCt.
H	6.83	7.09 »

Di- und Trimethylamin, die entsprechenden Homologen, sowie die Amine der aromatischen Reihe sind ohne Wirkung auf Phtalpseudocumid.

Phtalpseudocumidsäure: $C_6H_4 <^{CONHC_6H_2(CH_3)_3}_{COOH}$.

Erhitzt man Phtalpseudocumid eine halbe Stunde am Rückflusskühler mit alkoholischem Kali, so entsteht quantitativ das Kaliumsalz der Phtalpseudocumidsäure. Man verdampft den Alkohol, verdünnt

mit Wasser und erhält auf Zusatz von Salzsäure einen voluminösen Niederschlag von Phtalcumidsäure, der mehrmals mit Wasser ausgekocht wird, um ihn von anhaftendem Chlorkalium zu befreien. Die so gereinigte Säure wird einige Male aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, aus welchem sie in schönen farblosen Nadeln anschiesst; sie schmilzt unter Zersetzung bei 179°, indem sie sich bei dieser Temperatur in Wasser und Phtalcumid spaltet.

Elementaranalyse:

Ber. für $C_{17}H_{17}NO_3$		Gefunden
C	72.08	71.91 pCt.
H	6.01	6.52 »

Die Phtalcumidsäure ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether und Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig.

Ihre Salze sind mit Ausnahme der Blei-, Silber-, Quecksilber- und Kupferverbindung leicht löslich in Wasser. Das Ammoniumsalz hat die Eigenschaft, schon auf dem Wasserbade Ammoniak und Wasser abzugeben und sich in das Phtalcumid zurückzuverwandeln, das durch seinen Schmelzpunkt identificirt wurde.

Durch längeres Erhitzen mit alkoholischem Kali, sowie durch concentrirte Schwefelsäure wird die Phtalpseudocumidsäure in Phtalsäure und Pseudocumidin gespalten.

---

425. Th. Zincke und H. Thelen: Ueber Phenylhydrazinderivate des Oxynaphtochinons.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 13. August.)

Im Anschluss an die Untersuchung über die Einwirkung primärer und sekundärer Amine auf die Chinone ist im hiesigen Institut eine Untersuchung über die Einwirkung von Hydrazinen auf die genannten Körper begonnen und hat der Eine von uns darüber bereits in einer vorläufigen Notiz berichtet[1]).

Beendigt ist jetzt die Untersuchung des Oxynaphtochinons und theilen wir die wichtigsten Resultate derselben in der Kürze mit.

Das Phenylhydrazin wirkt auf Oxynaphtochinon in anderer Weise ein wie Anilin; letzteres reagirt in essigsaurer Lösung, es

[1]) Diese Berichte XVI, 1563.

ersetzt dann die Hydroxylgruppe des Oxynaphtochinons und man erhält einen indifferenten Körper, identisch mit dem aus α-Naphtochinon mit Anilin entstehenden.

Das Phenylhydrazin reagirt in wässriger, alkoholischer und essigsaurer Lösung auf Oxynaphtochinon; es wird aber nicht die Hydroxylgruppe ersetzt, sondern es tritt 1 Atom Sauerstoff mit 2 Atome Wasserstoff des Hydrazins als Wasser aus und der entstehende Körper besitzt noch die sauren Eigenschaften des Oxynaphtochinons.

Man lässt die Einwirkung am besten in wässerig-alkoholischer Lösung vor sich gehen. 8 Theile Oxynaphtochinon werden in 50 Theilen Alkohol gelöst und in der Kälte mit einer Lösung von 5 Theilen Phenylhydrazin in 20 Theilen Alkohol und 80 Theilen Wasser zersetzt. Die Flüssigkeit färbt sich sofort tiefroth; man lässt sie einige Stunden stehen, giesst dann in die zehnfache Menge Wasser, wodurch die Hydrazinverbindung in rothgelben Flocken ausgefällt wird.

Zur Reinigung wird die Verbindung am besten in ein Salz übergeführt; anfangs benutzten wir dazu das schwerlösliche Barytsalz, später fanden wir, dass man rascher und bequemer mit dem Natronsalz zum Ziele kommt.

Man suspendirt den ausgewaschenen Niederschlag in Wasser, bringt in der Wärme mit möglichst wenig Natronlauge in Lösung, filtrirt und setzt zum Filtrat in hinreichender Menge Natronlauge. Beim Erkalten scheidet sich das in verdünntem Alkali schwer lösliche Natronsalz als rothes krystallinisches Pulver ab, man filtrirt, wäscht mit verdünntem Alkali aus und zersetzt mit Säure.

Das Filtrat kann verdampft werden oder man fällt mit Säuren und verfährt wie oben.

Nach dem Auswaschen und Trocknen bildet das Oxynaphtochinonphenylhydrazid ein intensiv gelbrothes, trockenes, krystallinisches Pulver, welches zu den meisten Versuchen in dieser Form verwandt werden kann. Zur völligen Reingung krystallisirt man es aus heissem Alkohol oder Essigsäure um.

Gelbrothe, glänzende Nadeln, in Aether, in heissem Alkohol und in heisser Essigsäure leicht löslich. Bei 228° sintern dieselben zusammen, bei 230° schmelzen sie unter heftigem Aufschäumen zu einer dunklen Flüssigkeit.

Die Analyse ergab:

	I.	II.	III.	IV.	
C	72.24	72.62	—	—	pCt.
H	4.79	4.75	—	—	»
N	—	—	10.70	10.14	»

Die Formel $C_{10}H_5(OH)\left\{\begin{matrix}O\\N_2HC_6H_5\end{matrix}\right.$ verlangt 72.77 pCt. C, 4.55 pCt. Wasserstoff und 10.60 pCt. N.

Das Oxynaphtochinhydrazid, für welches wir der Kürze wegen die Bezeichnung Hydrazid gebrauchen wollen, zeigt durchaus das Verhalten einer Oxyverbindung; es bildet mit Basen sehr gut charakterisirte Salze; es lassen sich ferner daraus Alkyl- und Acetylverbindungen herstellen.

Die Alkalisalze scheiden sich in Form rother oder gelbrother krystallinischer Niederschläge ab, wenn die Lösung des Hydrazids in verdünntes Alkali versetzt wird. In Alkohol sind sie löslich und scheiden sich daraus in feinen, gelbrothen Nadeln aus.

Das Baryumsalz wird am besten durch Fällen einer Lösung des Hydrazids in Ammoniak [1]) mit Chlorbaryum und Umkrystallisiren des Niederschlages aus viel heissem Wasser erhalten.

Es bildet entweder breite, gelbbraun-goldglänzende, durchsichtige Blätter oder lange, rothe, flache Nadeln. Meistens scheiden sich beide Formen neben einander aus, die erste Form ist weniger beständig, beim Aufbewahren geht sie meistens in die zweite über. Einen Unterschied in der Zusammensetzung haben wir nicht nachweisen können. Frisch umkrystallisirt sind beide Formen im absoluten Alkohol leicht löslich, nach dem Trocknen lösen sie sich nicht mehr, wohl aber wenn etwas Wasser zugesetzt wird. Beim Erwärmen wird das Salz roth, verliert Wasser und nimmt schliesslich eine fast schwarze Farbe an, ohne seinen Glanz zu verlieren und ohne tief eingreifende Zersetzung zu erleiden.

Bei der Analyse ergaben die Blätter 16.03 pCt. Baryum, die Nadeln 15.92 pCt. Baryum, woraus sich die Formel

$$C_{10}H_5(OBa^1/_2)ON_2HC_6H_5 + 5H_2O$$

berechnet, welche 16.15 pCt. Baryum verlangt. Eine directe Wasserbestimmung liess sich nicht ausführen, wir haben desshalb das Salz mit Kupferoxyd verbrannt. Die Blättchen ergaben 4.85 pCt. Wasserstoff, die Nadeln 5.02 pCt. und 5.07 pCt. Wasserstoff, während obige Formel 4.99 pCt. Wasserstoff erfordert.

Das Calciumsalz wird wie das Barzymsalz dargestellt; es krystallisirt aus viel heissem Wasser in feinen gelbrothen Nädelchen, die beim Liegen eine braune Farbe annehmen.

Es entspricht der Formel $C_{10}H_5(OCa^1/_2)ON_2HC_6H_5 + 2H_2O$, welche 6.20 pCt. Calcium verlangt, während gefunden wurde 6.03 und 6.05 pCt.

Das Silbersalz bildet einen rothbraunen, amorphen Niederschlag, welcher sich beim Erwärmen sofort unter Reduktion schwärzt.

---

[1]) Beim Lösen des Hydrazids in Ammoniak bildet sich stets etwas einer intensiv grünen Verbindung, die ein eigenthümliches Ammoniumsalz zu sein scheint.

Die Salze mit andern schweren Metalle sind gelbrothe oder rothe Niederschläge und lassen sich leicht durch Wechselzersetzung darstellen; die erwähnten sind in Alkohol löslich, Blei- und Quecksilbersalz unlöslich.

Die Acetylverbindung $C_{10}H_5(OC_2H_3O)ON_2HC_6H_5$ entsteht beim Kochen des Hydrazids mit Essigsäureanhydrid. Sie krystallisirt aus heissem Alkohol oder heissem Eisessig in langen, rothen, glänzenden Nadeln, welche bei 178—179° schmelzen. Durch Kochen mit Natronlauge wird sie verseift.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
C	70.58	69.89	— pCt.
H	4.6	4.5	— »
N	9.15	—	9.47 »

Die Aethyläther entstehen leicht beim Erhitzen des Natrium- oder Kaliumsalzes in alkoholischer Lösung mit Bromäthyl, sie bilden sich ferner beim Kochen des Hydrazids mit Alkohol und Schwefelsäure (4 : 1) und beim Erhitzen desselben mit Alkohol und Jodalkyl [1]).

Untersucht sind bis jetzt der Methyl- und Aethyläther; der Methyläther krystallisirt aus Alkohol oder aus Eisessig in kleinen rothen Nadeln, welche bei 174—175° schmelzen.

Der Aethyläther $C_{10}H_5(OC_2H)O.N_2HC_6H_5$ bildet gelbrothe Nadeln, welche bei 172—173° schmelzen, er ist in heissem Alkohol und heisser Essigsäure leicht löslich.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
C	73.9	73.08	73.56 pCt.
H	5.48	5.72	5.64 »

Auch eine Benzaldehydverbindung lässt sich mit Leichtigkeit aus dem Hydrazid darstellen. Kocht man eine alkoholische Lösung desselben mit Benzaldehyd am umgekehrten Kühler, so beginnt sehr bald die Abscheidung einer tiefrothen, krystallinischen Verbindung. Dieselbe muss von Zeit zu Zeit des starken Stossens wegen abfiltrirt werden, nach dem Auswaschen mit heissem Alkohol ist sie völlig rein. Wie die Analysen zeigen ist die Verbindung durch Einwirkung von 2 Molekülen Hydrazid auf 1 Molekül Benzaldehyd unter Austritt von 1 Molekül Wasser entstanden und muss dieselbe durch die Formel $[C_{10}H_5(OH)N_3C_6H_5]_2CHC_6H_5$ ausgedrückt werden.

[1]) Die leichte Bildung dieser Alkylverbindung durch einfaches Erhitzen der Oxyverbindung mit Alkohol und Schwefelsäure hat Veranlassung gegeben, auch das Oxynaphtochinon in ähnlicher Weise zu prüfen. Auch hier findet mit Leichtigkeit Alkylätherbildung statt und lassen sich wahrscheinlich auf diese Weise verschiedene Oxyverbindungen in die zugehörigen Aether überführen.

	Berechnet	Gefunden
C	75.97	75.11 pCt.
H	4.54	4.88 »
N	9.09	9.14 »

Die Verbindung ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich; mit Basen bildet sie wie das Hydrazid gut charakterisirte Salze, welche in Wasser fast unlöslich sind. Das Natrium- und Kaliumsalz bilden sich, wenn die Verbindung mit wässrigem Natron oder Kalilauge übergossen wird, sie sind in Alkohol löslich, werden aber auf Zusatz von Wasser in kleinen gelbrothen Nädelchen wieder ausgefällt.

In Schwefelkohlenstoff vertheilt, lässt sich der Hydrazid sehr gut bromiren. Wendet man nicht viel mehr als 1 Molekül Brom auf 1 Molekül des Hydrazids an, so erhält man einen tiefrothen, krystallinischen Niederschlag. Derselbe ist ein Monobromderivat; er ist in Alkohol schwer löslich, viel leichter in heissem Eisessig und krystallisirt aus letzterem Lösungsmittel in grossen, schönen, dunkelrothen Nadeln, welche bei 196—198° unter Aufschäumen schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
Br	23.32	23.76 pCt.

Mit Basen bildet das Bromderivat Salze, von verdünnten Säuren und Alkalien wird es nicht zersetzt, eben so wenig wie das Hydrazid selbst und so haben wir nicht entscheiden können wohin das Brom getreten. Durch Erhitzen mit starker Salzsäure kann allerdings Spaltung erzielt werden, dieselbe verläuft aber nicht einfach, man erhielt dunkle, amorphe Körper, welche sich nicht umkrystallisiren lassen.

Was die Constitution des Hydrazids angeht, so hängt dieselbe natürlich ab von der Constitution des Phenylhydrazins. Nimmt man die von E. Fischer gegebene Formel an, so wird die Struktur der Verbindung durch die Formel $C_{10}H_5(OH)\begin{cases}O\\N\text{---}NH\,.\,C_6H_5\end{cases}$ ausgedrückt werden müssen, legt man die von Erlenmeyer entwickelte Formel zu Grunde, so kommt man zu der Constitutionsformel:

$$C_{10}H_5(OH)\begin{cases}O\\N\text{---}C_6H_5\,.\\ \vdots\\ NH\end{cases}$$

Auf eine Erörterung dieser Formeln wollen wir jetzt nicht eingehen, wir hoffen durch die Hinzuziehung der sekundären Hydrazine in den Kreis der Untersuchung, Material herbeizuschaffen, welches eine Entscheidung zwischen den beiden Formeln erlaubt.

Eigenthümlich ist, dass das vom Hydrazin noch vorhandene Wasserstoffatom bei der Einwirkung von Bittermandelöl so leicht austritt.

426. Th. Zincke und D. v. Hagen: Untersuchungen über den Zimmtaldehyd. I.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 13. August.)

Der Zimmtaldehyd ist trotz des Interesses, welches er verdient, nur in sehr geringem Umfange der Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Das Material war bis vor Kurzem zu kostspielig, um es in grösseren Mengen verarbeiten zu können. Seit einiger Zeit wird aber der Zimmtaldehyd synthetisch dargestellt und kommt in ziemlicher Reinheit im Handel vor und schien es uns jetzt geboten, die noch vorhandenen Lücken auszufüllen und den Zimmtaldehyd einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen.

Unsere Versuche betreffen in erster Linie die Umwandlung des Zimmtaldehyds in ein Cinnamoïn; wir hofften, dass es uns gelingen würde, eine ähnliche Reihe von Umsetzungsprodukten aus dem Zimmtaldehyd darzustellen, wie wir sie vom Benzaldehyd kennen.

Wir haben die beim Benzaldehyd gesammelten Erfahrungen zu Grunde gelegt, doch gelang es nicht, ein gut charakterisirtes, dem Benzoïn entsprechendes Derivat zu erhalten. Zimmtaldehyd in alkalisch-wässriger Lösung mit Cyankalium zusammengebracht, geht in einen amorphen, gelben, in Alkohol, Essigsäure etc. leicht löslichen Körper über; auf Zusatz von Wasser scheidet er sich aus der cyankaliumhaltigen tiefbraunen Flüssigkeit ab. Durch Lösen in Alkohol, Kochen mit Thierkohle, Ausfällen mit Wasser u. s. w. lässt er sich reinigen, zeigt aber keine Spur von Krystallisation und lässt sich auch in keine krystallisirte Verbindung überführen. Die Zusammensetzung ist nahe derjenigen des Aldehyds.

Gefunden: 80.81 pCt. Kohlenstoff und 6.70 pCt. Wasserstoff, während der Aldehyd 81.80 pCt Kohlenstoff und 6.06 pCt. Wasserstoff enthält.

Die weiteren Versuche beziehen sich auf Additionsprodukte des Zimmtaldehyds und haben wir zunächst die Bromadditionsprodukte untersucht.

Dibromzimmtaldehyd $C_6H_5 \cdots CHBr \cdots CHBr \cdots COH$.

Zimmtaldehyd nimmt, in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff u. s. w. gelöst, sehr leicht 1 Molekül Brom auf. Beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt das Dibromid als weisse krystallinische Masse von eigenthümlichem, zu Thränen reizendem Geruche. Aus Alkohol krystallisirt es in kleinen Nadeln, welche gegen 100° unter Abgabe von Bromwasserstoff schmelzen; auch beim Kochen mit Alkohol oder mit Essigsäure tritt Abspaltung von Bromwasserstoff ein.

Die Lösungen enthalten dann Monobromzimmtaldehyd. Aufbewahren lässt sich das Dibromid nicht, es zerfliesst sehr bald unter Abgabe von Bromwasserstoff und Bildung des Monobromaldehyds. Alle Analysen haben in Folge dessen zu wenig Brom ergeben.

	Berechnet	Gefunden
Br	54.79	51.10 pCt.

Mit essigsaurem und benzoësaurem Silber behandelt, ergiebt das Dibromid braune, ölige Körper, mit essigsaurem Kali in glatter Reaktion Monobromaldehyd, mit Cyankalium neben viel braunem Oel eine bei 101—102° schmelzende, hübsch krystallisirende Substanz, welche noch nicht untersucht worden ist.

Monobromzimmtaldehyd $C_6H_5 \cdots CBr = CH . COH$.

Lässt sich am leichtesten aus dem Dibromid durch Einwirkung von essigsaurem Kali darstellen. Man löst Zimmtaldehyd in der 3—4fachen Menge Essigsäure, setzt die nöthige Menge von Brom (auf 10 Theile Aldehyd 12 Theile Brom) hinzu und kocht nach Hinzufügung von etwas mehr als der berechneten Menge von kohlensaurem Kali (auf 2 Theile Brom $^1/_2$ Molekül K_2CO_3) einige Zeit am Rückflusskühler, wobei sich unter schwacher brauner Färbung der Flüssigkeit Bromkalium abscheidet. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich der Monobromaldehyd aus und kann durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether gereinigt werden.

Der Monobromzimmtaldehyd zeichnet sich durch Beständigkeit und grosse Krystallisationsfähigkeit aus. Aus Alkohol werden compakte Krystalle oder dicke Tafeln erhalten, aus Aether krystallisirt er in grossen, lebhaft glänzenden gut ausgebildeten, monoklinen Prismen. Der Schmelzpunkt liegt bei 72—73°.

	Berechnet	Gefunden
C	51.13	50.93 pCt.
H	3.33	3.73 »
Br	37.91	37.88 »

Das Brom ist sehr fest gebunden, so dass ein glatter Austausch nicht gelungen ist. Alkoholisches Ammoniak, alkoholisches Kali, Anilin in höherer Temperatur reagiren auf den Aldehyd, die entstehenden Produkte laden aber zu weiterer Untersuchung nicht ein. Brom wird von dem Monobromaldehyd nicht aufgenommen. Charakteristisch für den Monobromaldehyd ist die Phenylhydrazinverbindung. Dieselbe entsteht sehr leicht in schwach angesäuerter alkoholischer Lösung oder auch in essigsaurer Lösung. Sie bildet breite glänzende, gelbe Blätter, welche sich im Licht rasch bräunlich färben; bei 122° färbt sie sich dunkel und schmilzt bei 129—130°.

Die Analyse ergab 9.45 pCt. Stickstoff, während sich für die Formel: $C_6H_5CBr{=}CH{-}CH.N_2H.C_6H_5$ 9.30 pCt. berechnen.

Der Monobromzimmtaldehyd entspricht der α-Bromzimmtsäure und kann deshalb, die Constitution dieser Säure als nachgewiesen angesehen, durch die oben gegebene Formel ausgedrückt werden. Er lässt sich durch Kochen mit Chromsäure in essigsaurer Lösung in die Säure überführen, doch bleibt stets ein Theil des Aldehyds ganz unverändert.

Die erhaltene Säure krystallisirte aus heissem Wasser in langen, feinen Nadeln und schmolz bei 130—131°.

Nitroderivate des Monobromzimmtaldehyds. Der Monobromzimmtaldehyd lässt sich leicht nitriren und liefert dabei zwei gut charakterisirte isomere Mononitroderivate, welche wir vorläufig als α- und β-Verbindung unterscheiden wollen. Man trennt sie durch Umkrystallisiren des Rohproduktes aus Alkohol; die α-Verbindung scheidet sich zuerst aus und muss durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol oder Benzol gereinigt werden. Die β-Verbindung lässt sich durch Abdampfen der alkoholischen Mutterlauge oder Versetzen derselben mit Wasser abscheiden; zur Reinigung krystallisirt man sie aus einem Gemisch von Benzol und Benzin.

Die Nitrirung muss mit Salpetersäure von 1.5 spec. Gewicht bei 0° oder bei noch niedriger Temperatur vorgenommen werden, sonst bilden sich in grösserer Menge ölige Produkte. Nachdem alles in die Salpetersäure eingetragen ist, lässt man noch einige Zeit stehen, erwärmt wohl auch gelinde und giesst dann in kaltes Wasser.

α-Nitrobromzimmtaldehyd

$$C_6H_4(NO_2){-}CBr{=}CH{-}COH$$

bildet gelbliche, verzweigte Nädelchen oder compaktere Krystalle; er schmilzt bei 136°.

	Berechnet	Gefunden	
N	5.48	—	31.02 pCt.
Br	31.22	31.11	31.02 »

Mit Phenylhydrazin bildet er eine schön rubinrothe, in Alkohol schwerlösliche, in heisser Essigsäure lösliche Verbindung, welche unter Zersetzung bei 154° schmilzt.

Ausgezeichnet ist die α-Verbindung durch ihr Verhalten gegen Reduktionsmittel. In alkoholischer, noch leichter in essigsaurer Lösung wird sie von Zinnchlorür in einen fast schwarzen, krystallinischen Körper verwandelt, welcher das salzsaure Salz einer rothgefärbten Base ist. In ähnlicher Weise wirkt Jodwasserstoffsäure ein; es entsteht das Jodid oder ein Polyjodid der Base. Mit der Untersuchung dieser Verbindungen, welche sich durch Unlöslichkeit auszeichnen, sind wir noch beschäftigt. Wie es scheint, entsteht bei der Reduktion zunächst

eine leicht lösliche Base, welche ebenfalls charakteristische Salze bildet.

Der β-Nitrobromzimmtaldehyd ist bedeutend leichter löslich als die α-Verbindung. Aus Benzol-Benzin erhält man ihn in langen, durchsichtigen, gelblichen Nadeln, welche bei 96 – 97° schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
N	5.48	5.72 pCt.

Die Phenylhydrazinverbindung entsteht sehr leicht; sie bildet grosse, goldgelbe, durchsichtige Blättchen, welche bei 134° unter Zersetzung schmelzen.

Reduktionsmittel scheinen ebenfalls zur Bildung einer Base zu führen, dieselbe bildet leicht lösliche Salze.

Beide Nitrobromverbindungen werden von übermangansaurem Kali oxydirt und es wird so gelingen, sie in Nitrobenzoësäure resp. in Nitrobromzimmtsäuren überzuführen.

---

427. W. Roser: Ein Dichinolin aus Benzidin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 13. August.)

Die nachstehenden Beobachtungen über ein aus Benzidin nach der von Skraup gefundenen Methode erhaltenes Dichinolin wurden schon im Sommer 1883 gemacht; die Versuche wurden begonnen, da die Dichinoline einiges Interesse verdienen, wenngleich die sich vom Diphenyl ableitenden in keiner näheren Beziehung zu den Chinaalkaloïden stehen.

Das zu den Versuchen benutzte Benzidin wurde aus Hydrazobenzol dargestellt; welches seinerseits leicht und schnell durch Behandeln von Nitrobenzol mit Zinkstaub und alkoholischer Natronlauge (nach Alexejeff Z. 1867, 497) gewonnen wird.

Die Ueberführung des Benzidins in Dichinolin gelingt leicht sowohl bei Verwendung von Dinitrodiphenyl als auch von Nitrobenzol als Oxydationsmittel des Reaktionsgemisches Benzidin, Glycerin und

---

[1]) Diese Darstellungsmethode ist jedoch nicht empfehlenswerth, da sich dem Dichinolin dann die isomere Base, welche sich vom Diphenylin ableitet, beimischt; diese wird im hiesigen Institut auch Gegenstand einer Untersuchung sein.

Schwefelsäure. An Stelle des Benzidins kann auch Hydrazobenzol angewandt werden.[1]) 24 g Nitrobenzol, 60 g Benzidinsulfat, 140 g Glycerin und 100 g Schwefelsäure wurden 4 bis 5 Stunden am Kühler gekocht; das Nitrobenzol verschwand und beim Abkühlen erstarrte die Masse zu einem Brei weisser Nadeln, welche in dunkler, dicker Flüssigkeit eingebettet waren. Der nach Zusatz von Wasser durch Alkali ausgefällte Theer wurde mit Benzol ausgekocht, welches beim Abdestilliren ein noch braungefärbtes, krystallinisches Produkt zurückliess. Durch Kochen mit Thierkohle in schwefelsaurer Lösung wurde Entfärbung erzielt und das leicht krystallisirende Sulfat der Base durch Alkali zersetzt. Die Ausbeute der neuen Base ist eine recht gute.

Bemerkenswerth dürfte sein, dass die Entstehung von Chinolin nicht beobachtet wurde, der Verbleib des Nitrobenzols ist daher auch hier fraglich.

Das Dichinolin, $C_{18}H_{12}N_2$, ist in kochendem Wasser sehr wenig löslich, leicht in Benzol, weniger in Aether oder Alkohol; aus letzterem krystallisirt es in kleinen, schwach gelb gefärbten, rautenförmigen Tafeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 178° und es lässt sich unzersetzt destilliren.

Das salzsaure Salz des Dichinolins ist sehr leicht löslich in Wasser und wurde beim Eindampfen seiner Lösung in concentrisch gruppirten, feinen Nadeln erhalten. Das Sulfat der Base krystallisirt leicht in kurzen Nadeln. Das Chromat und Platindoppelsalz (gefunden 29.02 pCt. Pt; berechnet für $C_{18}H_{12}N_2 . HCl . PtCl_4$ 29.11 pCt. Pt) sind in Wasser schwer lösliche, gelbe, krystallinisch-pulverige Verbindungen. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt die Base eine schön blau fluorescirende Lösung. Rauchende Salpetersäure wirkt selbst beim Erwärmen nicht ein, beim Erkalten krystallisirt das in der Salpetersäure schwer lösliche salpetersaure Salz der Base in langen Nadeln.

Wenn man Bromwasser zu der Lösung des chlorwasserstoffsauren Dichinolins zusetzt, so scheidet sich eine rothgelbe, krystallinische Verbindung $C_{18}H_{12}N_2Br_4$ (gefunden 57.57 pCt., berechnet 15.55 pCt. Br) aus, welche, mit Wasser gekocht, unter Abspaltung von Brom Dichinolin regenerirt; es liegt somit ein Additionsprodukt vor.

Ein Reduktionsprodukt des Dichinolins, welches beim Kochen mit Zinn und Salzsäure, bis das zuerst ausgeschiedene Zinndoppelsalz wieder gelöst ist, leicht entsteht, konnte nicht krystallisirt erhalten werden.

Eine Disulfosäure des Dichinolins wird erhalten, wenn man die Base mit krystallisirter Schwefelsäure einige Stunden auf 190° im geschlossenen Rohr erhitzt. Die Lösung giebt, in Wasser gegossen, einen pulverigen Niederschlag. Die Sulfurirung ist eine ganz glatte,

wenn ein grosser Ueberschuss von Schwefelsäure angewandt wird. Die in Wasser und Alkohol unlösliche Disulfosäure, $C_{18}H_{10}N_2(SO_3H)_2$, giebt ein charakteristisches Ammoniaksalz. Verdünntes Ammoniak löst die Säure leicht auf, bald aber scheidet sich ein dann auch in heissem Wasser schwer lösliches Salz in glänzenden, weissen Nadeln aus, welches passend zur Reindarstellung der Säure verwandt wird. Die Kalium- und Natriumsalze der Disulfosäure sind in alkalischer Lösung beinahe unlöslich; zuerst voluminös aufgequollen, werden sie beim Kochen feinpulverig, aus verdünntem Alkohol wurde das Natriumsalz in Form kleiner Nadeln erhalten; es enthält 5 Moleküle Krystallwasser und hat die Zusammensetzung $C_{18}H_{10}N_2(SO_3Na)_2 + 5H_2O$ (gefunden 8.39 pCt. Na und 15.68 pCt. H_2O; berechnet 8.26 pCt. Na und 16.96 pCt. H_2O). Das Magnesiumsalz der Disulfosäure zeigt die Eigenschaft, sich erst beim Erwärmen der Lösung des Ammonsalzes und des Magnesiumsulfats in kleinen Nadeln auszuscheiden.

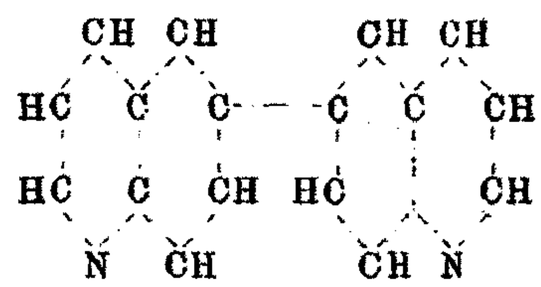
Beim Schmelzen der Disulfosäure mit Aetzkali färbt sich die Masse gelb und Säuren fällen aus der in Wasser aufgenommenen Schmelze eine gelbe, flockige Verbindung, vermuthlich das Dioxydichinolin, welches jedoch wenig beständig ist, es färbt sich schnell dunkel. Wie die Oxychinoline reagirt es leicht mit Diazoverbindungen (Sulfodiazobenzol) unter Bildung rother Farbstoffe.

Das Dichinolin vereinigt sich leicht mit Alkylhalogenen zu gut krystallisirten Verbindungen; zum Zwecke ihrer Darstellung wurde die Base in alkoholischer Lösung mit dem betreffenden Jodid kurze Zeit auf 100° erwärmt. Das Jodmethyladditionsprodukt, welches in heissem Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich ist, stellt, aus Wasser krystallisirt, kleine, gelb gefärbte, scharfkantige Krystalle dar, welche bei ungefähr 300° unter Zersetzung schmelzen. Das Jodäthyladditionsprodukt, bei 270° unter Aufschäumen schmelzend, krystallisirt aus Wasser in feinen, gelben Nadeln. Die Zusammensetzung dieser beiden Ammoniumjodide entspricht den folgenden Formeln $C_{18}H_{12}N_2(CH_3J)_2$ (gefunden 46.39 pCt., berechnet 47,03 pCt. J) und $C_{18}H_{12}N_2(C_2H_5J)_2$ (gefunden 43.59 pCt., berechnet 44.72 pCt. J).

In der Zusammensetzung dieser Additionsprodukte zeigt sich ein wesentlicher Unterschied des vorliegenden Dichinolins von dem von Weidel[1]) ausführlich untersuchten isomeren sogenannten α-Dichinolin, welches nur ein Alkylhalogen aufnimmt, während jenes zwei solcher addirt. Die beiden isomeren Basen unterscheiden sich auch in ihren Salzen; während Weidel's Base unbeständige, schon durch Wasser zersetzt werdende Salze bildet, konnte ich bei der isomeren ein solches Verhalten nicht beobachten. Danach darf man mit Sicherheit die

[1]) Monatshefte für Chemie II, 491.

beiden Basen als verschieden auffassen, obwohl sie in manchen Eigenschaften, wie im Schmelzpunkt und in ihren Disulfosäuren, Uebereinstimmung zeigen; auch in ihrer äusseren Krystallform sind sich die Basen sehr ähnlich. Die Verschiedenheit war übrigens vorauszusehen, da der neuen Base die Constitution



zukommt; sie wäre wohl als Dichinolin (B_4B_4) zu bezeichnen.[1]) Dagegen entsteht Weidel's Dichinolin, der ganz analogen Entstehung eines Dipyridins aus Pyridin bei Einwirkung von Natrium entsprechend, sehr wahrscheinlich unter Wasserstoffaustritt aus dem Pyridinring des Dichinolins.

Die Oxydation des Dichinolindiäthyljodids mit übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung verläuft beim Erwärmen auf dem Wasserbade leicht und es entsteht dabei ein eigenthümlicher, roth gefärbter Körper, welcher die Eigenschaften einer Säure besitzt; die nähere Untersuchung dieses Oxydationsverlaufes möchte ich mir noch vorbehalten.

---

428. C. Etti: Ueber das Verhalten von Tannin und Eichenrindegerbsäure gegen verschiedene Reagenzien.

(Eingegangen am 4. August.)

Während Tannin beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter gewöhnlichem Luftdrucke, wie schon längst bekannt, Wasser aufnimmt und die theoretisch berechnete Menge Gallussäure liefert, giebt die Eichenrindegerbsäure mit demselben Reagenz, unter denselben Verhältnissen behandelt, Wasser ab, liefert ein Anhydrid und keine Spur Gallussäure. Diejenigen, welche den letztgenannten Gerbstoff unter den Händen halten, bestätigen diese Thatsache, welcher auch keine der Beobachtungen, die Hr. Böttinger in dieser Hinsicht veröffentlichte, widerspricht.

---

[1]) Will man die Benennung Dichinolin für das Polymere des Chinolins beibehalten, so müssten wohl die Basen $(C_9H_6N)_2$ als Dichinolyline bezeichnet werden.

Wässrige Lösungen von Aetzalkalien bringen bei beiden Substanzen den nämlichen Effekt hervor, wie die Säure, nur ist das hier auftretende Anhydrid andrer Natur.

Nach meinen Versuchen erhält man, wenn Eichenrindegerbsäure mit verdünnter Schwefelsäure im Rohre, also unter Druck, längere Zeit bei 130—140° erhitzt wird, eine kleine Menge von Gallussäure, etwa $1^1/_2$ pCt., neben grossen Quantitäten von unterschiedlichen, amorphen, braunrothen Anhydriden.

Während Tannin, bis zu 200° getrocknet, weder Wasser verliert, noch überhaupt im geringsten verändert wird, verliert die anhydridfreie Eichenrindegerbsäure, welche Bleiacetat rein gelb fällt, bei 130—140° eine constante Menge Wasser. Es entsteht das erste Anhydrid, das durch Bleiacetat rothbraun gefällt wird.

Während Tannin Acetylprodukte bildet, welche das Tannin in nichtverändertem Zustande gebunden enthalten, wird von der eminent leicht Wasser abgebenden Eichenrindegerbsäure beim Kochen mit dem begierig wasserentziehenden Essigsäureanhydrid zuerst Wasser abgespalten; es bilden sich verschiedene Anhydride, welche im weiteren Verlaufe acetylirt werden, wodurch ein durch Bleiacetat braunroth fällbares Gemenge ungleich zusammengesetzter, amorpher Acetylverbindungen entsteht, aus dem, einheitliche Körper zu gewinnen, nicht möglich ist. Den Beweis hierfür liefern mit denselben ausgeführte Analysen, deren Zahlen zu Formeln führen, die keine Aufklärung bieten, da sie das Aussehen haben, wie die von Hrn. C. Böttinger aufgestellten, mit Bruchtheilen versehenen Formeln für acethylirte »Rothe« aus verschiedenem Gerbmaterial (diese Berichte XVII, 1127 u. f.).

Aus dem zuletzt Gesagten geht unzweifelhaft hervor, dass Acetylverbindungen, in denen die Eichenrindegerbsäure noch als solche, d. h. nicht verändert, an C_2H_3O gebunden enthalten ist, gar nicht darzustellen sind, sowie, dass die Acetylirung in diesem Falle zur sicheren Bestimmung der Anzahl der vorhandenen Phenolhydroxyle in den Anhydriden nicht verwendet werden kann.

Während nach dem Kochen des Tannins mit wässrigem Ammoniak in einer Wasserstoffatmosphäre, um die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft abzuhalten, und nach dem Erkalten Gallamid [1]), $C_6H_2(OH)_3CONH_2$, und übersaures gallussaures Ammoniak in nahezu theoretisch berechneter Menge und in sehr schönen Krystallen ausgebildet sich vorfinden, entsteht aus der Eichenrindegerbsäure unter denselben Bedingungen nach dem Uebersättigen mit einer Säure ein

[1]) Knop, Jahresb. d. Ch. 1852 u. 1854. Schiff, H., diese Berichte XV, 2591 b.

missfarbiger, braunrother, amorpher Niederschlag, der zur näheren Untersuchung nicht einladet. Statt des neutralen gallussauren Ammoniaks [1]) wird im ersten Falle ein saures Salz erhalten, weil ersteres, wie ein besonderer, zur Aufklärung angestellter Versuch lehrte, die Eigenthümlichkeit besitzt, in wässriger Lösung nach längerem Kochen unter Verlust von Ammoniak in das schon von Robiquet beschriebene saure gallussaure Ammoniak, $C_6H_2(OH)_3COOH + C_6H_2(OH)_3COOHNH_3$, sich umzuwandeln.

Die hier besprochenen überaus einfachen, sicher nicht complicirten Reaktionen genügen, um zur Ueberzeugung zu gelangen, dass dem Tannin und der Eichenrindegerbsäure total sich widersprechende Prädikate zukommen [2]), dass deshalb diese beiden Substanzen nicht für identisch angesehen werden können und dass Tannin nicht ein Bestandtheil der Eichenrindegerbsäure sein kann. Auch kann in letzterer ein Tannin mit einer Seitenkette nicht vorliegen, da ein solches erfahrungsgemäss das charakteristische Verhalten des Tannins der Hauptsache nach nicht verläugnen könnte.

Das Endresultat der Einwirkung des Ammoniaks auf Tannin erscheint geeignet, einen Beitrag zur Erkenntniss der Constitution des Tannins zu liefern, da die hierbei stattfindende Bildung von Gallamid und gallussaurem Ammoniak eine nicht zu verkennende Analogie zeigt mit der Beobachtung von Wislicenus, Ann. Chem. Pharm. 133, 260, nach welcher beim Kochen des Milchsäureanhydrids mit Ammoniakwasser zwei ähnlich constituirte Ammoniakverbindungen, nämlich Laktamid und milchsaures Ammoniak entstehen, wozu folgende Gleichungen zur Erläuterung dienen.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CHOH \quad CH_3 \\ CO\cdots O\cdots CH \\ \qquad\quad COOH \end{array} + 2NH_3 = \underset{\text{Laktamid}}{CH_3CHOHCONH_2} + \underset{\text{Milchsaures Ammoniak}}{CH_3CHOHCOOHNH_3}$$

Milchsäureanhydrid

$$\begin{array}{l} C_6H_2 \\ (OH)_3\,C_6H_2 \\ CO\cdots O \\ \qquad (OH)_2 \\ \qquad COOH \end{array} + 2NH_3 = \underset{\text{Gallamid}}{C_6H_2(OH)_3CONH_2} + \underset{\text{Gallussaures Ammoniak}}{C_6H_2(OH)_3COOHNH_3}$$

Tannin

Für dieses Verhältniss passt keine andere der vier möglichen Constitutionsformeln von der empirischen Zusammensetzung $C_{14}H_{10}O_9$,

---

[1]) Büchner, Ann. Chem. Pharm. 53, 196 u. 197.

[2]) Ueber die grosse Verschiedenheit des mit Galläpfeln und mit Eichen- oder Fichtenrinde bereiteten Leders, siehe Artikel »Leder« im Handwörterbuch der Chemie, II. Auflage.

als die soeben angeführte. Diese unterscheidet sich von ihren isomeren durch den Inhalt von fünf Phenolhydroxylen und einer Carboxylgruppe und sie giebt sich als diejenige zu erkennen, welche schon vor längerer Zeit Hugo Schiff[1]) sich auf sehr beachtenswerthe und triftige Beweise stützend, für Tannin als zurecht bestehend erklärte. Derselbe stellte nämlich durch Versuche fest, dass keine Acetylverbindung des Tannins mit mehr Acetylgruppen existirt, als das Pentacetyltannin besitzt, und zeigte ferner unter Berücksichtigung der in grosser Anzahl beschriebenen und analysirten Tanninmetallverbindungen, dass das Tannin nur eine Carboxylgruppe besitzen kann.

Das, was oben über das Verhalten der Eichenrindegerbsäure erwähnt wurde, ist zum Theil entnommen einer in dem 1. u. 4. Bande der Monatshefte für Chemie von mir veröffentlichten Untersuchung über zwei in ihrer Zusammensetzung verschiedene, in ihrem Verhalten vollständig übereinstimmende Eichenrindegerbsäuren, ausgenommen, dass die eine mit der Zusammensetzung $C_{17}H_{16}O_9$, aus der Rinde von Quercus Robur bereitet, Eisenchlorid tiefblau und die andere mit der Zusammensetzung $C_{20}H_{20}O_9$, aus der Rinde der in Ungarn vorkommenden Weisseiche, Quercus pubescens[2]), bereitet, Eisenchlorid grasgrün färbt und fällt. Die dort angeführten Gründe, welche zwingend sind, die genannten Eichenrindegerbsäuren als Derivate eines Isomeren des Tannins, einer Ketonsäure der Gallussäure, $C_6H_2(OH)_3COC_6H(OH)_3COOH$, anzusprechen, will ich hier nicht wiederholen, sondern verweise die sich dafür Interessirenden auf meine Berichte in der oben citirten Zeitschrift.

Das Referat in diesen Berichten XVI, 2304, giebt Anlass, schliesslich darauf aufmerksam zu machen, dass die Gerbsäuren der Eichenrinde, wie auch das Tannin, am allerwenigsten verdienen, aufgefasst zu werden als Digallussäuren $= \begin{matrix} C_6H(OH)_3COOH \\ \vdots \\ C_6H(OH)_3COOH \end{matrix} = C_{14}H_{10}O_{10}$.

Wien, den 28. Juli 1884.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 170, 43 und 175, 165.

[2]) Hr. Director W. Eitner, dem ich die Lieferung der zur Untersuchung nothwendigen Eichenrinden verdanke, theilte deren Abstammung nachträglich in dem von ihm redigirten Fachblatte »Der Gerber« IX, 230, mit.

429. Georg Leser: Ueber einige Derivate des Orthoxylols.

[Mittheilung aus dem chem. Labor. d. Akad. d. Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 5. August.)

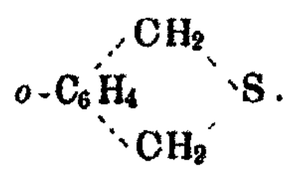
1. Xylylensulfid.

Orthoxylylenbromid[1]) wird in Alkohol gelöst und mit einem grossen Ueberschusse einer gesättigten wässrigen Lösung von Schwefelkalium so lange am aufsteigendem Kühler gekocht, bis der Geruch nach Xylylenbromid verschwunden ist. Die erhaltene Lösung wird im Wasserdampfstrom destillirt, wobei zunächst der Alkohol, dann zugleich mit den Wasserdämpfen eine reichliche Menge eines farblosen Oeles übergeht, welches, wenn man bei Wintertemperatur arbeitet, im Kühler und in der Vorlage zu grossen Krystallen erstarrt. Der Körper wird zum Zwecke der Reinigung in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, der Aether hierauf abgedampft und das erhaltene Oel im Vacuum über Natronkalk noch einige Zeit getrocknet.

Die Analyse des so vorbereiteten Körpers gab folgende Zahlen:

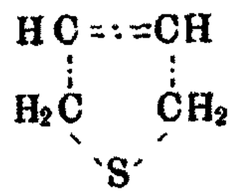
	Gefunden	Ber. für C_8H_8J
C	70.58	70.41 pCt.
H	5.88	5.86 »
J	22.90	23.58 »

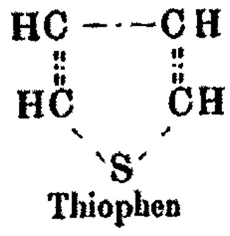
Die Verbindung ist demnach aufzufassen als ein Xylylensulfid von der Formel:



Dieselbe stellt ein farbloses, stark nach Merkaptan riechendes, nicht unzersetzt destillirbares Oel dar, welches etwas über 0° zu grossen Krystallen erstarrt. Beim Aufbewahren verwandelt sich der Körper rasch in ein schwarzes Harz; besonders rasch erfolgt die Zersetzung beim Stehen des Körpers über Schwefelsäure.

Denkt man sich im Xylylensulfid den Benzolring entfernt, so erhält man einen schwefelhaltigen Ring von der Zusammensetzung C_4H_6S, welcher in einer nahen Beziehung zum Thiophen steht, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

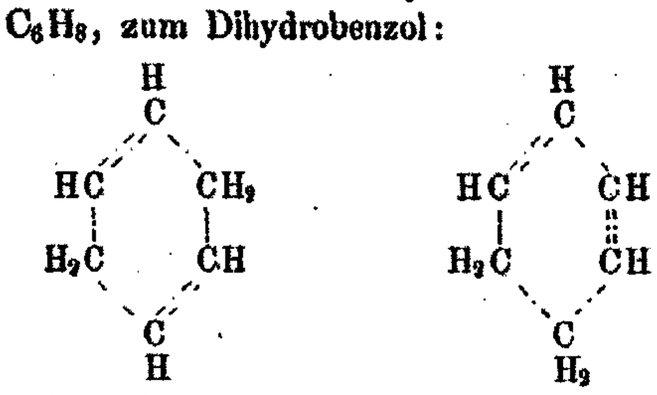




Thiophen

[1]) Diese Berichte XVII, 122.

Derselbe hat die Zusammensetzung eines Dihydrothiophens, weicht indessen in Bezug auf seine Constitution von dem letzteren durch eine verschiedene Stellung der doppelten Bindung zum Schwefelatom ab. Die Beziehungen dieses im isolirten Zustande noch nicht bekannten Körpers zum Dihydrothiophen sind daher dieselben, wie die des von Kekulé als Muttersubstanz des Terpentinöls betrachteten Kohlenwasserstoffs, C_6H_8, zum Dihydrobenzol:



Kekulé's Kohlenwasserstoff. Dihydrobenzol.

Ein eingehenderes Studium des Xylylensulfids dürfte daher wohl von allgemeinerem Interesse sein.

2. Diäthyläther des Phtalalkohols.

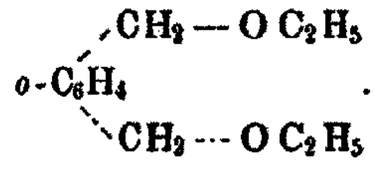
Orthoxylylenbromid, in Alkohol gelöst, wird mit einem grossen Ueberschusse von alkoholischem Kali am Rückflusskühler 1—1½ Stunden gekocht. Hierauf wird der grösste Theil des Alkohols abdestillirt, der Rückstand mit Wasser versetzt, und das ausgeschiedene Oel entweder mit Aether ausgeschüttelt oder vortheilhafter mit Wasserdampf überdestillirt.

Man erhält so ein leichtes, farbloses, sehr angenehm riechendes Oel, welches bei 247—249° (bei 720 mm Druck) unzersetzt siedet.

Die Analyse des Körpers gab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{18}O_2$
C	74.10	74.22 pCt.
H	9.25	9.27 »

Der Körper ist demnach aufzufassen als der Diäthyläther des Phtalalkohols von der Zusammensetzung:



3. Diphenyl-*o*-Xylylendiamin.

Reines Anilin reagirt schon in der Kälte ausserordentlich heftig mit Xylylenbromid.

Zur Darstellung des Diphenyl-*o*-xylylendiamins verfährt man zweckmässig so, dass man das Dibromid mit einem grossen Ueber-

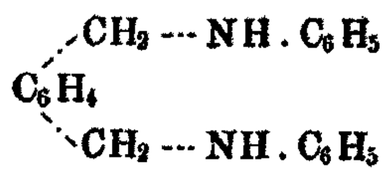
schuss von Anilin, in Alkohol gelöst, mit aufsteigendem Kühler etwa eine Stunde kocht, wobei sich das Gemenge tief dunkelblau färbt. Hierauf giesst man das Reaktionsprodukt in viel Wasser, filtrirt den ausgeschiedenen, ziemlich dunkel gefärbten Niederschlag ab und wäscht längere Zeit mit Wasser, schliesslich mit wässrigem Alkohol.

Zum Zwecke der Reinigung, insbesondere aber, um etwa noch vorhandenes Dibromid zu entfernen, löst man den erhaltenen Körper in concentrirter Salzsäure, filtrirt die Lösung und fällt mit verdünnter Natronlauge den Körper wieder aus. Schliesslich krystallisirt man aus Alkohol um und erhält so den Körper in kleinen, farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 172°.

Die Elementaranalyse gab folgende Resultate:

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{20}N_2$
C	83.33	83.66 pCt.
H	6.94	7.06 »

Die Verbindung ist demnach aufzufassen als das Diphenyl-*o*-xylylendiamin:



Das Diphenyl-*o*-xylylendiamin ist eine schwache Base; aus seiner Lösung in concentrirter Salzsäure wird es durch Wasser gefällt.

4. Orthoxylylendijodid.

Das Orthoxylylendijodid kann man erhalten durch längeres Kochen einer alkoholischen Lösung von *o*-Xylylendibromid mit überschüssigem Jodkalium. Die Umwandlung geschieht jedoch nicht vollkommen, weshalb auch die erhaltenen analytischen Resultate mit den berechneten Werthen schlecht übereinstimmten.

Zweckmässiger verfährt man zur Darstellung des Orthoxylylendijodids so, dass man Phtalalkohol mit rauchender wässriger Jodwasserstoffsäure und etwas rothem Phosphor etwa eine Stunde kocht.

Man verdünnt nun mit Wasser, entfernt das überschüssige Jod mit schwefliger Säure und zieht das ausgeschiedene Jodid mit Aether aus. Aus der ätherischen Lösung krystallisirt es in gelblichen, prachtvoll ausgebildeten prismatischen Krystallen vom Schmelzpunkt 109—110°. Eine Jodbestimmung ergab nachfolgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_8J_2$
J	70.78	70.95 pCt.

München, im Juli 1884.

430. B. Tacke: Ueber die Bedeutung der brennbaren Gase im thierischen Organismus.

[Aus dem thierphysiologischen Institut der landwirthschaftlichen Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 7. August.)

Unter Bezugnahme auf die unlängst als Dissertation erschienene ausführlichere Abhandlung sollen hier nur die Resultate der Untersuchung mit der Beschreibung der Methode, soweit sie neu ist, gegeben werden.

Brennbare Gase, Wasserstoff und Sumpfgas, sind als Produkte des thierischen Stoffwechsels durch eine Reihe von Untersuchungen nachgewiesen worden. Ort ihrer Entstehung im Organismus ist der Verdauungskanal, in welchem man diese Gase in reichlicher Menge bei verschiedenen Thieren gefunden hat, ihre Bildung ist auf Gährungen, welche durch Mikroorganismen erzeugt werden, zurückzuführen.

Ueber die Frage, ob und wie diese brennbaren Gase mit dem Thierkörper reagiren, sind die Meinungen getheilt. Nach der Ansicht der einen (Pettenkofer) kann z. B. der Wasserstoff, wenn er überhaupt in das Blut aufgenommen wird, in demselben verbrannt worden.

Bevor sich diese Frage beantworten lässt, ist die Vorfrage zu erledigen, auf welchem Wege diese Gase aus dem Körper treten, ob auf dem einfacheren durch den Anus oder auf dem zusammengesetzteren durch Blut und Lunge. Nur auf dem letzten Wege ist für das freilebende Thier eine Möglichkeit der Verbrennung, also Ausnutzung, gegeben.

Um den Weg der brennbaren Gase zu bestimmen, wurde bei einem darmgasproducirenden Thiere die durch den Anus ausgestossene Menge derselben durch direktes Auffangen und Analysiren gefunden, die durch das Blut und die Lunge austretende Menge durch einen Respirationsapparat, der in direkter Verbindung mit der Luftröhre des Versuchsthieres steht, die Diffusion durch die Haut wurde durch Versenken des Versuchsthieres unter Wasser auf ein Minimum reducirt. So musste sich erkennen lassen, welchen Weg diese Gase bei ihrem Austritt aus dem Thierkörper wählten.

Bezüglich der näheren Beschreibung des Respirationsapparates sei auf die Abhandlung von Wolfers (Pflüger's Arch. Bd. XXXII, S. 226) verwiesen. Wesentlich neu für unseren Apparat war, dass die einzelnen Glastheile, durch Seegen-Nowack'sche Quecksilberdichtungen oder, wo dieses nicht anging, durch Kautschukschläuche, welche mit Wasserdichtungen gesichert wurden, verbunden waren. So war jede Diffusion in oder aus dem Apparat unmöglich.

Nachdem das Versuchsthier (Kaninchen) tracheotomirt, in die Trachea eine Canile eingebunden und diese mit den Endstücken der

Leitung des Respirationsapparates verbunden war, also das Thier am Spirometer athmete, wurde es rücklings in ein auf Körperwärme gehaltenes Bad versenkt. Zum Auffangen der Darmgase diente ein Trichter, der in ein Rohr eingebunden war. Rohr wie Trichter wurden mit Wasser gefüllt und unter Wasser über den Anus des Thieres gestülpt.

Um zu beliebiger Zeit, ohne das Experiment zu stören, Proben zur Analyse aus dem Respirationsapparat entnehmen zu können, trug die Inspirationsleitung einen Capillaransatz, durch den die Probenahme mittelst eines calibirten Quecksilberpumpchens geschah. Aus der Analyse und dem Volum der entnommenen Gasproben wurde die Gesammtmenge der einzelnen Gase im Apparat zur Zeit der jedesmaligen Probenahme berechnet. Die hierzu erforderliche Kenntniss des Gesammtvolumens des Respirationsapparates wurde durch Ausmessen mit Wasser oder durch Messen der Druckabnahme in dem allseitig geschlossenen Apparat bei Entnahme eines bestimmten Gasvolumens erlangt.

In der nachstehenden Tabelle folgt die Zusammenstellung der Versuchsergebnisse:

No.	Gewicht des Thieres g	Nahrung	Dauer des Versuches	Produktion pro kg u. Stunde von H in ccm	Produktion pro kg u. Stunde von CH_4 in ccm	
I.	1880	Cellulose-reiches Futter	4 Std. 25 M.	2.142	—	Darmgas nicht gesammelt.
II.	1650	Roggenkleie	1 » 42 »	-1.049	1.690	Darmgas spontan entleert 2.1 ccm.[1]
III.	1940	Gras	5 » 47 »	1) 0.439 2) 0.663	—	Darmgas 3.8 ccm.
IV.	1940	Gras	8 » 15 »	1) 1.980 2) 2.390 3) -2.200	2.730 2.550 3.240	Kein Darmgas.
V.	1698	Kohl, Gras	10 » 5 »	1) 3.900 2) 0.058 3) 2.730	3.610 4.240 4.210	30 ccm Darmgas.[2]
VI.	1320	Hungerthier (hat $MgSO_4$ erhalten)	2 » — »	3.475	1.214	Kein Darmgas.

[1]) Post mortem fanden sich 40 ccm Darmgas mit 67.583 pCt. CH_4, 7.062 pCt. H.

[2]) Spontan wurden entleert 30 ccm Darmgas mit 56.265 pCt. CH_4, 4.393 pCt. H.

Aus den gegebenen Zahlen geht hervor, dass beträchtliche Mengen brennbarer Gase beim Kaninchen allein auf dem Wege durch Blut und Lunge den Organismus verlassen und ferner, dass, wenn sie sich per anum auch einen zweiten Ausweg suchen, die Menge, die auf diesem Wege austritt, viel geringer ist als die durch die Lunge ausgeschiedene.

Der Einwurf, dass durch das Versenken unter Wasser die Thiere in ihren normalen Darmexhalationen gehindert worden seien, wird durch die Beobachtung hinfällig, dass von allen Versuchsthieren Fäces reichlich während des Experimentes entleert wurden. Die Menge der producirten Darmgase schwankt natürlich sehr, da sie von der wechselnden Energie, mit welcher die Gährungsprocesse im Darm verlaufen, abhängt. Was die Qualität anlangt, so schieden die Kaninchen in allen Versuchen Wasserstoff, meist auch Kohlenwasserstoff aus, ein mit früheren Untersuchungen an Kaninchen übereinstimmender Befund.

Ob das Verschwinden von Wasserstoff in Versuch II. und IV. auf eine Oxydation im Thierkörper zurückzuführen ist, vermag ich noch nicht zu entscheiden. Nach dem Ergebniss, dass der normale Weg der Darmgase durch Blut und Lunge geht, gewann die Frage, ob sie auf diesem Wege verbrannt werden, erhöhte Bedeutung. Eine Reihe von Versuchen wurden von mir in der Richtung angestellt; sie zeigen, dass die Oxydation dieser brennbaren Gase, übereinstimmend mit den Versuchen von Regnault und Reiset, falls sie überhaupt vorhanden, sich in sehr engen Grenzen bewegt. Es musste daher die Wasserstoffproduktion des Thieres selbst thunlichst eingeschränkt werden, was bei Kaninchen trotz grosser Dosen gährungswidriger und abführender Mittel sowie längeren Hungers nicht zu erreichen war. Ein abschliessendes Resultat habe ich noch nicht gewonnen.

Betreffs der Untersuchung der entnommenen Gasproben sei bemerkt, dass bei derselben die von Geppert (J. Geppert, diese Berichte XV, Heft 15, S. 2403) gegebene Modification der Bunsen'schen Methoden befolgt wurde. In einem nach dem am angegebenen Ort von Geppert näher erläuterten Princip hergestellten Apparat, den ich in meiner Dissertation näher beschrieben habe, wurden fünf gleichzeitige Analysen ausgeführt. Um eine Vorstellung von den Fehlergrenzen zu geben, lasse ich zwei einander controlirende Analysen desselben Gases hier folgen:

Doppel-Analyse eines Probegases vom 10. Juli.

1. Analyse.

	Temp.	Druck m	Vol. ccm	Red. Vol.	Mittel
Anfangsgas	21.00 21.05	0.3342 0.3333	54.662 54.791	22.238 22.226	22.232
Nach der Verbrennung .	19.90 20.00	0.2913 0.2899	44.246 44.482	15.754 15.753	15.754
Nach Absorption der Kohlensäure	20.70 20.70	0.2935 0.2913	44.009 44.374	15.739 15.747	15.743
Nach Zusatz von überschüssigem Wasserstoff	21.00 21.15	0.6898 0.6853	126.602 127.460	106.310 106.300	106.305
Nach der Verbrennung .	21.20 21.25	0.5240 0.5232	95.563 95.739	60.910 60.919	60.914

2. Analyse.

	Temp.	Druck m	Vol. ccm	Red. Vol.	Mittel
Anfangsgas	23.1 23.15	0.3481 0.3458	89.327 90.031	37.568 37.606	37.587
Nach der Verbrennung .	23.05 23.05	0.3054 0.3034	72.040 72.518	26.588 26.589	26.588
Nach Absorption der Kohlensäure	22.60 22.70	0.2978 0.2952	73.792 74.430	26.599 26.586	26.592
Nach Zusatz von überschüssigem Wasserstoff	23.10 23.20	0.7190 0.7172	208.155 208.664	180.830 180.760	180.790
Nach der Verbrennung .	23.50 23.50	0.5582 0.5558	154.450 155.093	104.020 104.000	104.010

Hieraus berechnet sich der Gehalt des Gases nach:

	Analyse 1.	Analyse 2.
H	19.471	19.508 pCt.
O	77.843	77.834 »
N	2.686	2.658 «

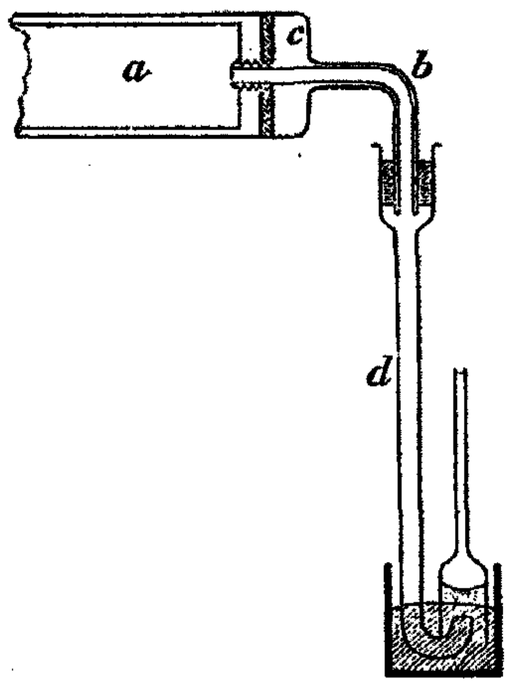
Die besprochenen Untersuchungen wurden von mir im thierphysiologischen Institut der landwirthschaftlichen Hochschule unter der Leitung des Hrn. Prof. Zuntz ausgeführt.

431. B. Tacke: Ein Apparat zur schnellen Darstellung grösserer Mengen Sauerstoffs.

[Aus dem thierphysiologischen Institut der landwirtschaftlichen Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 7. August.)

Bei Gelegenheit von Untersuchungen über den thierischen Gaswechsel, bei denen es auf die absolute Reinheit des den Versuchsthieren in den Respirationsapparat zugeführten Sauerstoffs ankam (s. vorstehende Mittheilung) trat die Forderung auf, stets hinreichende Mengen reinen Sauerstoffs zur Verfügung zu haben. In Gasometern aufbewahrtes Sauerstoffgas wird bekanntlich progressiv durch Eindringen von Stickstoff verunreinigt. Es wurde daher folgender Apparat construirt, der durch Zersetzen von chlorsaurem Kali Sauerstoff lieferte, für lange Zeit ausreichende Mengen Material fasste und bei dem sich die Entwicklungsstärke gut reguliren liess. Derselbe hat sich durch eine Reihe von Versuchen bewährt und soll, weil er für gleiche oder ähnliche Zwecke mit Vortheil Anwendung finden dürfte, beschrieben werden.



Ein horizontal liegendes schmiedeeisernes Rohr *a* von 1 m Länge und 4 cm lichter Weite ist an dem hinteren Ende (in der Figur abgebrochen gezeichnet) sorgfältig zugeschweisst, das vordere verengt sich zu einem Schraubengange von 1 cm Weite. Das eiserne Rohr *b*, 0.5 cm weit, durchsetzt etwa 3 cm von dem einen Ende eine gasdicht ihm aufgelöthete Scheibe *c* vom Durchmesser des Rohres *a*. Dem 3 cm langen Stumpf des Rohres *b* ist ein Schraubengang angeschnitten, der in die Schraubenmutter des Rohres *a* passt. Nachdem letzteres mit 700—800 g $KClO_3$ so beschickt ist, dass eine Rinne für den Sauerstoffstrom frei bleibt, wird zwischen Kopf des Rohres *a* und die Scheibe *c* ein Bleiring gelegt und das Rohr *b* möglichst fest in *a* eingeschraubt. Kopf des Rohres *a* sowie Scheibe *c* tragen concentrische Ringe, in die sich das Blei einpresst und einen gasdichten Schluss herstellt. Das Rohr *b* biegt sich etwa 8 cm abwärts und ist mit dem Glasrohre *d* von ungefähr 0.5 cm lichter Weite dadurch gasdicht verbunden, dass es in die Erweiterung des Rohres *d* mittelst eines durchbohrten Korkes befestigt ist, über den, um jede Diffusion zu verhin-

dern, Quecksilber geschichtet wird. Rohr *d* hat Barometerlänge und mündet unter Quecksilber in eine Glocke, die sich in eine Leitung fortsetzt. Die Glocke enthält über dem Quecksilber etwas Kalilauge, um das entwickelte Gas zu waschen.

Ein Bunsen'scher Dreibrenner bringt die Zersetzung des Kaliumchlorat in kurzer Zeit in Gang. Man schreitet mit dem Erhitzen des Rohres von hinten nach dem Kopfende. Die Entwickelung lässt sich, da nach Belieben geringere oder grössere Mengen Material in Angriff genommen werden können, gut reguliren. Eine einmalige Füllung des Rohres *a* liefert etwa 200 L Sauerstoff. Ist der ganze Apparat durch eine genügende Menge Sauerstoff stickstofffrei gelegt (was durch vorheriges Evacuiren an der Strahlpumpe erleichtert werden kann), so hat man in ihm eine leicht zu erschliessende Quelle reinen Sauerstoffs. Wird die Entwickelung unterbrochen, so steigt in Folge der Abkühlung im Apparat das Quecksilber im Rohr *d* bis zu einer gewissen Höhe. Der Stand des Quecksilbers giebt eine stetige Controle für die Dichtigkeit des Apparates. Durch Analysen von Gasproben, die nach längerer Ruhe des Apparates entnommen wurden, haben wir uns zudem von der Reinheit des entwickelten Sauerstoffs überzeugt.

---

432. W. Koenigs und R. Geigy: Ueber einige Derivate des Pyridins. II.

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

(Eingegangen am 8. August.)

Der Ausgangspunkt der im Folgenden beschriebenen Produkte ist die Pyridindisulfosäure, welche in reichlicher Menge durch Kochen von Piperidin mit concentrirter Schwefelsäure entsteht.

In unserer früheren [1]) Mittheilung gaben wir bereits an, dass durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das wasserfreie Barytsalz der Pyridindisulfosäure bei 200° gechlorte Pyridine vom Sdp. 180—200° entstehen. Die Reaktionsmasse wird in Eiswasser eingetragen und nach beendeter Zersetzung der Chlorphosphorverbindungen mit Wasserdampf destillirt; es geht hierbei ein eigenthümlich scharf riechendes Oel über, welches im Kühler und in der Vorlage zu Krystallen erstarrt, welchen nur eine geringe Menge eines kaum mehr basischen Oels beigemengt ist, das nicht näher

[1]) Diese Berichte XVII, 589.

untersucht wurde. Aus dem Destillat konnten wir ein Di- und ein Trichlorpyridin isoliren. Ausserdem beobachteten wir noch eine in sehr geringer Menge auftretende chlorhaltige, wenig basische Verbindung vom Schmp. 107—108°, welche, weniger flüchtig, später mit den Wasserdämpfen überging, als jene beiden Produkte.

Die Ausbeute an Di- und Trichlorpyridin aus pyridindisulfosaurem Baryum ist eine sehr gute. Das Dichlorpyridin findet sich hauptsächlich in dem wässrigen Theil des Destillats, aus welchem es durch Quecksilberchlorid gefällt wird, während die mit übergegangenen Krystalle vorwiegend aus dem in Wasser und Säuren kaum löslichen Trichlorpyridin bestehen. Durch Erwärmen dieser Krystalle mit mässig concentrirter Salzsäure (circa 1 Vol. HCl vom spec. Gew. 1.19 und 1 Vol. H_2O) wird das beigemengte Dichlorpyridin in Lösung gebracht, während die dreifach gechlorte Verbindung ungelöst zurückbleibt. Aus dem salzsauren Filtrat fällt auf Zusatz von Ammoniak das Dichlorpyridin aus. Die Hauptmenge der letzteren Verbindung wird aus dem eben erwähnten Quecksilberdoppelsalz durch Destillation mit einer concentrirten Lösung von Chlorkalium gewonnen.

Dichlorpyridin (Schmp. 66—67°).

Dasselbe krystallisirt aus 50 procentigem Alkohol in atlasglänzenden Blättern vom Schmp. 66—67°; die Analyse der so gereinigten und im Exsiccator über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_5H_3Cl_2N$
C	40.27	40.54 pCt.
H	2.14	2.02 »
Cl	47.94	47.97 »

Das Dichlorpyridin besitzt noch schwach basische Eigenschaften; es löst sich nicht unerheblich in Wasser, leicht in Alkohol und in mässig concentrirter Salzsäure. In wässriger oder alkoholischer Lösung fällt durch Quecksilberchlorid ein gut krystallisirtes Doppelsalz, welches bei 183° schmilzt, sich in heissem Alkohol leicht löst und daraus beim Erkalten in langen feinen Nadeln krystallisirt. Eine Lösung von Dichlorpyridin in mässig concentrirter Salzsäure setzt auf Zusatz von Platinchlorid nach einigem Stehen gelbe Nädelchen ab, die mit Salzsäure gewaschen und über festem Kali getrocknet wurden; dieses Doppelsalz enthält 2 Moleküle Wasser, welche bei 100° entwichen.

	Gefunden	Berechnet für $(C_5H_3Cl_2N)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$
H_2O	4.95	4.84 pCt.
Pt	26.21	26.48 »

Trichlorpyridin (Schmp. 49—50°).

Es krystallisirt aus 50procentigem Alkohol in langen flachen Nadeln von angegebenem Schmelzpunkt. Die Analyse der im Exsiccator über Schwefelsäure getrockneten Substanz führte zu folgenden Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_2Cl_3N$
C	32.86	32.87 pCt.
H	1.18	1.09 »
Cl	57.79	58.35 »

Das Trichlorpyridin ist noch weniger basisch als die vorhin beschriebene Verbindung, es löst sich kaum in Wasser und in Säuren, leicht in absolutem Alkohol. Beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Trichlorpyridin und Quecksilberchlorid fällt eine gut krystallisirte Verbindung aus, welche sich in warmem Alkohol leicht löst, in Wasser nicht löslich ist und gegen 209° nach vorherigem Erweichen unter Bräunung und Gasentwicklung schmilzt.

Das Trichlorpyridin enthält ein leicht vertretbares Chloratom; bei längerem Kochen mit einer Auflösung von Natrium in absolutem Alkohol wird dasselbe durch Aethoxyl ersetzt, in ähnlicher Weise wie das Chlor im α-Chlorchinolin (aus Carbostyril). Man darf hieraus vielleicht schliessen, dass auch im Trichlorpyridin dieses leicht vertretbare Chloratom in der α-Stellung zum Stickstoff befindlich ist und dass das aus dieser Substanz entstehende Dichloroxäthyl- und Dichloroxypyridin Derivate des neulich von uns beschriebenen α-Oxypyridins sind.

Dichloroxäthylpyridin $C_5H_2Cl_2N\begin{matrix}\diagup OC_2H_5\\ \diagdown H\end{matrix}$

Man gewinnt dasselbe durch etwa 24stündiges Kochen von Trichlorpyridin[1]) mit einer Auflösung von Natrium (3 Atome) in absolutem Alkohol am Rückflusskühler. Schon beim Vermischen der fast farblosen Lösungen von Trichlorpyridin und Natriumalkoholat tritt sofort eine intensiv gelbe Färbung auf und nach kurzem Kochen beginnt schon die Ausscheidung von Chlornatrium. Schliesslich wurde Wasser zugesetzt; die entstandene Fällung löst sich grösstentheils auf Zusatz von Salzsäure. Nachdem von etwas unverändertem Trichlorpyridin abfiltrirt worden war, wurde das Filtrat mit überschüssigem Alkali versetzt und mit Wasserdampf destillirt. Es ging hierbei ein Oel über, welches in der Vorlage zu weissen Krystallen erstarrte. Aus 3.5g Trichlorpyridin wurden so etwa 1.6g der Oxäthylverbindung

[1]) Auch Dichlorpyridin scheidet unter diesen Bedingungen Chlornatrium ab, aber bedeutend langsamer, als das dreifach gechlorte Pyridin.

erhalten; dieselbe schmilzt bei 31°. Bei der Analyse der im Exsiccator getrockneten Substanz wurde

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_3N\begin{cases}(OC_2H_5)\\Cl_2\end{cases}$
C	43.70	43.75 pCt.
H	3.79	3.64 »

Durch Glühen von Kalk wurde die Anwesenheit von Chlor nachgewiesen.

Monoxydichlorpyridin $C_5H_2N\begin{cases}OH\\Cl_2\end{cases}$.

Entsteht aus der vorigen Verbindung durch vierstündiges Erhitzen mit der zwanzigfachen Menge Salzsäure (2 Vol. HCl vom spec. Gew. 1.19 und 1 Vol. H_2O) auf 150°. Beim Aufblasen des Rohres entweicht ein mit grüngesäumter Flamme brennendes Gas (Chloräthyl) und die Flüssigkeit setzt beim Eindampfen auf dem Wasserbad Krystalle ab, welche nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser den constant bleibenden Schmelzpunkt 178° zeigten. Der in langen feinen Spiessen krystallisirte Körper erwies sich Chlorhaltig und gab nach dem Troknen auf 100° bei der Verbrennung folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_2(OH)Cl_2N$
C	36.80	36.58 pCt.
H	2.05	1.83 »

Die Substanz löst sich leicht in heissem Wasser, in Alkalien, Ammoniak, kohlensauren Alkalien und in Säuren. Mit Eisenchlorid zeigt die wässrige Lösung keine Farbenreaktion; auf Zusatz von salpetersaurem Silber fällt ein schleimiger weisser Niederschlag, der sich in Salpetersäure klar löst.

Dioxypyridin $C_5H_3N(OH)_2$.

Dasselbe wurde erhalten durch Schmelzen von pyridindisulfosaurem Kalium mit Kalihydrat. Das pyridindisulfosaure Kalium, aus dem Baryumsalz durch Umsetzen mit Kaliumcarbonat gewonnen, krystallisirt in schön ausgebildeten, säulenförmigen Krystallen, welche $2^1/_2$—3 Moleküle Krystallwasser enthalten, die vollständig erst bei 200° entweichen. Gefunden 13.10 pCt. H_2O statt 12.50 (resp. 14.63 pCt.). Die Kaliumbestimmung des bei 200° getrockneten Salzes ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_3N(SO_3K)_2$
K	24.45	24.75 pCt.

Hr. Dr. Grümling hat die Messung der Krystalle gütigst übernommen und wird dieselben in Prof. Groths Zeitschrift für Krystallographie veröffentlichen.

Dieses schön krystallisirte Salz wurde mit 4 Theilen Aetzkali und wenig Wasser geschmolzen, bis die Masse nicht mehr so stark aufschäumte, bis sie eine grünliche Färbung zeigte und eine angesäuerte Probe deutlichen Geruch nach schwefliger Säure wahrnehmen liess. Beim Neutralisiren der in Wasser gelösten Schmelze fiel ein reichlicher Niederschlag, der durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt wurde. Die so erhaltenen feinen langen gelblichen Nadeln enthalten $^1/_2$ Molekül Krystallwasser, welches zum grössten Theil schon bei längerem Stehen über Schwefelsäure entweicht, rascher und vollständiger beim Erhitzen auf 130°. Die frisch umkrystallisirte Substanz, welche etwa 2 Stunden an der Luft auf dem Thonteller getrocknet worden war, verlor bei 130° 7.50 pCt. an Gewicht in Uebereinstimmung mit der Formel

$$C_5H_5NO_2 + {}^1/_2H_2O.$$

Die bei 130° getrocknete Substanz gab bei der Analyse Zahlen, welche annähernd auf die Zusammensetzung eines Dioxypyridins stimmen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_5H_5NO_2$
C	54.48	54.37	54.05 pCt.
H	5.26	4.79	4.50 »
N	—	12.68	12.61 »

Das Dioxypyridin schmilzt bei raschem Erhitzen unter vorheriger Schwärzung und Gasentwicklung gegen 255°. Es löst sich leicht in heissem Wasser, bedeutend schwerer in kaltem Wasser und in Alkohol, sehr wenig in Aether, kaum in Benzol, Ligroïn und Chloroform. Die wässrige Lösung reagirt neutral. Sehr leicht löst es sich in Säuren, Alkalien, Ammoniak und kohlensauren Alkalien mit gelber Farbe.

Die wässrige Lösung des Dioxypyridins wird durch Eisenchlorid intensiv braunroth gefärbt. Sie giebt mit Phosphorwolframsäure einen gelblichen Niederschlag, der sich in heissem Wasser löst und daraus krystallisirt, mit basisch essigsaurem Blei eine weisse unlösliche Fällung, mit Quecksiberchlorid einen weissen schwer löslichen Niederschlag, mit Cadmiumchlorid nach längerem Stehen weisse, schwer lösliche Nädelchen, mit Silbernitrat eine weisse schwer lösliche Fällung, die sich beim Erwärmen allmählich dunkel färbt und etwas löst.

Das salzsaure Salz scheidet sich beim Einengen der Lösung in überschüssiger verdünnter Salzsäure in schönen Nadeln ab, welche sich leicht in Wasser und in Alkohol lösen; es fällt aus der alkoholischen Lösung auf Zusatz von Aether in schön ausgebildeten gelblichen Nädelchen. Dieselben sind frei von Krystallwasser, fangen bei 140° an

sich zu färben und zu zersetzen und sind bei 207° geschmolzen. Die Chlorbestimmung der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_5H_5NO_2$, HCl
Cl	23.76	24.06 pCt.

Das neutrale schwefelsaure Salz krystallisirt in zerfliesslichen Tafeln. Platin- und Goldchlorid rufen in einer sauren Lösung keine Niederschläge hervor.

Eine Lösung des Natriumsalzes, dargestellt durch Kochen von überschüssigem Dioxypyridin mit Sodalösung und Filtriren der erkalteten Flüssigkeit gab schwer lösliche Niederschläge mit Bleiacetat, Kalk- und Barytsalzen, sowie mit Silbernitrat; der letztere Niederschlag färbte sich sehr rasch dunkel.

Das Dioxypyridin entwickelte beim Erhitzen mit Zinkstaub intensiven Pyridingeruch; durch Kochen mit Zinn und Salzsäure, sowie mit Natriumamalgam in saurer oder alkalischer Lösung wurde es kaum angegriffen.

Die Ausbeute an Dioxypyridin beim Schmelzen von pyridindisulfosaurem Kali mit Aetzkali ist eine sehr gute. Viel weniger glatt verläuft die Natronschmelze, wobei leicht Geruch nach Ammoniak und Blausäure auftritt; es wurde dabei die Bildung eines Produktes beobachtet, welches in neutraler oder schwach saurer Lösung mit Eisenchlorid eine intensiv violettblaue Färbung gab, dessen Isolirung uns indessen nicht gelang.

Als wir die Mutterlaugen des pyridindisulfosauren Baryts in das Kaliumsalz überführten und dieses der Kalischmelze unterwarfen, erhielten wir nur sehr wenig Dioxypyridin, dagegen liess sich nun aus der neutralisirten Lösung der Schmelze durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether ein Körper entziehen, der nach dem Verdunsten des Aethers krystallinisch zurückblieb und sich als identisch erwies mit dem von O. Fischer und Renouf[1]) kürzlich aufgefundenen Oxypyridin. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Benzol krystallisirte die Substanz in kleinen gelblichen Wärzchen vom Schmelzpunkt 124,5°. Sie ist leicht löslich in Wasser, schwer in Benzol. Auf Zusatz von Bromwasser setzten sich aus der wässrigen Lösung nach einiger Zeit sehr voluminöse Krystalle ab, welche das charakteristische Aussehn und den Schmelzpunkt (58°) des bromwasserstoffsauren Dibromoxypyridins von Fischer und Renouf zeigten. Endlich wurde noch das oxalsaure Salz des Oxypyridins dargestellt, welches sich beim Vermischen der betreffenden alkoholischen Lösungen als gelbes krystallinisches Pulver abscheidet, in Wasser sehr leicht, in Alkohol fast unlöslich ist und bei derselben Temperatur (gegen 175°) schmilzt, wie eine von den genannten Herren freundlichst überlassene Probe ihres Salzes.

[1]) Diese Berichte XVII, 764.

Es scheint darnach aus dem Piperidin durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure ausser der vorwiegend gebildeten Disulfosäure auch die von O. Fischer aufgefundene Monosulfosäure des Pyridins zu entstehen. Da das Piperidin durch die Schwefelsäure bei der hohen Temperatur zum Theil zu Pyridin oxydirt wird, so ist die Bildung der Pyridinmonosulfosäure leicht verständlich. —

Ein Dioxypyridin ist zuerst dargestellt worden von Ost [1]); es ist dies die sogenannte Pyrokomenaminsäure, welche durch Erhitzen von Komenaminsäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 250° entsteht. Indessen scheint diese letztere nicht identisch zu sein mit unserem Dioxypyridin. Dieselbe krystallisirt in farblosen Nadeln mit 1 Molekül Krystallwasser und giebt mit Eisenchlorid eine intensive violette Färbung, während die von uns erhaltene Verbindung stets gelblich gefärbt ist, mit $^1/_2$ Molekül Wasser krystallisirt und auf Zusatz von Eisenchlorid eine braunrothe Färbung annimmt.

---

433. T. S. Humpidge: Vorläufige Mittheilung über die Verdrängung des Chlors durch Brom im Chlorsilber.

(Eingegangen am 13. August.)

In einem vor Kurzem erschienenen Hefte dieser Berichte S. 1308 hat Hr. Potilitzin seine Versuche über die Verdrängung des Chlors durch Brom bei hohen Temperaturen und zwar mit Ueberschuss des letzteren ausführlicher beschrieben.

Ehe ich mit den interessanten Resultaten, die er erzielt hat, mit Ausnahme desjenigen, was ich durch die Correspondenz dieser Berichte erfahren habe, bekannt war, machte ich die Beobachtung, dass Chlorsilber, in Berührung mit Wasser und freiem Brom, bei gewöhnlicher Temperatur theilweise in Bromsilber verwandelt wird. Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt. Eine gemessene Menge normal salpetersaures Silber wurde mit Chlorwasserstoffsäure in einer Glasflasche in Chlorsilber umgewandelt. Der Niederschlag wurde gut gewaschen und die äquivalente Menge Brom in wässeriger Lösung hinzugefügt. Nachdem der Stöpsel der Flasche mit Draht befestigt war, wurde das Ganze einige Zeit sich selbst überlassen. Das Gemenge von Chlor- und Bromsilber wurde nachher gewaschen, getrocknet und gewogen. Es fand sich, dass die Verdrängung des Chlors mit der Zeit

---

[1]) Journ. f. pr. Chemie, Bd. 27, S. 270.

wuchs und in einigen anderen Versuchen auch mit der Temperatur, wie folgende Daten zeigen.

No.	Ag Cl	Ag (Cl, Br)	Zeit in Stunden	Temperatur	Procent Cl verdrängt
I.	0.7940	0.8070	24	11.0°	5.28
IV.	0.7940	0.8190	76	11.9°	10.15
III.	0.7940	0.8218	7	44.4°	11.28
V.	0.7940	0.8298	12	44.4°	14.53

Gegen die Versuche des Hrn. Potilitzin, insofern sie die Nichthaltbarkeit des Princips der grössten Arbeit beweisen sollen, ist einzuwenden, dass sie alle bei hohen Temperaturen ausgeführt sind und man kann sie, wie alle sogenannten eudothermischen Reaktionen erklären, nämlich durch Zufuhr von Wärme von aussen [1]). In meinen Versuchen jedoch, welche bei gewöhnlicher Temperatur ohne Erhitzung gemacht sind, bemerkt man einen »chemischen Process, welcher wirklich unmittelbar zu einer Abkühlung führt«: also eine direkte Verneinung des Princips der grössten Arbeit. Denn setzt man entweder nach Thomson:

$$\mathrm{Ag, Cl + Br, aq = Ag, Br + Br, Cl, aq}$$
$$-29.4 - 0.5 + 22.7 + 4.6 = -2.6,$$

oder nach Berthelot:

$$-29.2 - 0.5 + 23.7 + 4.6 = -1.4,$$

die Reaktion ist und bleibt eine eudothermische.

Es war weniger meine Absicht, eine Prüfung des Berthelot'schen Princips zu unternehmen, als den Einfluss der Zeit, der Temperatur und der Masse in diesen und ähnlichen Processen zu untersuchen und veröffentliche ich diese kurze Notiz einstweilen, um mir diesen Theil der Arbeit vorzubehalten.

Aberystwyth, im August.

---

[1]) Siehe Rahtke, diese Berichte S. 1445.

434. A. Reychler: Zur Geschichte der Silberammoniakverbindungen.

(Eingegangen am 13. August.)

I. Silberphosphat und Ammoniak.

Ein ammoniakalisches Silberphosphat wurde bis jetzt nicht beschrieben.

H. Terreil[1]) hat zwar zur Darstellung einer solchen Verbindung die Methode zu benutzen versucht, nach welcher es ihm gelang, die Körper $AgCl, 2NH_3$ und $AgJ, 2NH_3$ krystallinisch zu bereiten. Als er aber ammoniakgesättigtes Silberphosphat mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit im zugeschmolzenen Rohr auf 100° C. erwärmte, bräunte sich das Gemisch unter Ausscheidung einer tiefbraunen Substanz. Es war somit die Bildung von Knallsilber und eine gewaltige Explosion zu befürchten, wie sie bei einer ähnlichen Behandlung des Bromsilbers schon vorgekommen war. Der Versuch wurde, als zu gefährlich, eingestellt.

Durch Verdunsten einer mit Silberphosphat gesättigten Ammoniakflüssigkeit lässt sich kein constantes Produkt erzielen. Giesst man aber eine solche (auch ungesättigte) Lösung in Alkohol, so fällt ein weisser Niederschlag heraus. Dieser ist äusserst unbeständig: der Luft, oder dem Einfluss irgend welchen Waschmittels ausgesetzt, giebt er sehr schnell Ammoniak ab, und kehrt zur gelben Farbe zurück. Es wird dadurch die Analyse unmöglich.

Als letztes Erkennungsmittel blieb noch das Verhalten des Silbersalzes gegen trockenes Ammoniak zu erproben. Der Versuch wurde in kleinen Kölbchen ausgeführt, durch deren Gewichtsvermehrung die Absorption des Gases angegeben war. Diese war eine sehr langsame, so dass erst nach 14 Tagen, als 2 g PAg_3O_4 nur noch etwa 0.002 g NH_3 täglich aufnahmen, die Operation unterbrochen wurde. Auf jedes Molekül Silberphosphat waren drei bis vier Moleküle Ammoniak hinzugekommen[2]). Die Farbe des Produktes zeigte nur noch einen Stich in's Gelbe, so dass ich geneigt bin, anzunehmen, die weisse Verbindung werde durch die Formel $PAg_3O_4, 4NH_3$ ausgedrückt.

---

[1]) Terreil, Comptes rendus 98, 1279 und diese Berichte XVII, 308.

[2]) 1.9940 g PAg_3O_4 absorbirten 0.2795 g NH_3,
1.8465 g » » 0.2655 g » .
Beim Verdrängen von Luft durch Ammoniak findet Gewichtsverminderung statt. Die nöthige Correktur wurde vorgenommen. — Uebrigens wurde zur Controle das fixirte Ammoniak durch Erhitzen ausgetrieben und alkalimetrisch bestimmt.

Die Wahrscheinlichkeit dieser Annahme wird erhöht durch die Existenz des von Aimé Girard [1]) beschriebenen Salzes:

$$As_2Ag_4O_5,\ 8NH_3.$$

II. Monoammoniaksilbernitrit und Aethyljodid [2]).

Die Reaktion verläuft, wie früher schon angegeben, nach folgender Gleichung:

$$AgNO_2,\ NH_3 + C_2H_5J = AgJ + C_2H_5NO_2 + NH_3.$$

Gastörmig entweichen Ammoniak, Aethylnitrit und ein wenig durch den Rückflusskühler mitgerissenes Aethyljodid. Die am Ende des Apparates vorgelegte Salzsäure nimmt dabei eine gelbe Farbe an, enthält jedoch kein freies Jod. Von ihr wird Jodkaliumstärkekleister blau, Eisenvitriollösung braun gefärbt. Die nicht absorbirten Gase liefern dieselben Reaktionen. Es ist dadurch die Anwesenheit des Aethylnitrits oder seiner Zersetzungsprodukte erwiesen.

Ausser dem Aethylnitrit bildet sich auch, und zwar in sehr bedeutender Menge, das andere Isomere von der Formel $C_2H_5NO_2$, das Nitroäthan. Dieses bleibt im Reagirkolben zurück und kann mittelst Aether oder Benzol von den festen Produkten getrennt werden.

Aus der ätherischen Lösung lässt sich durch Destillation eine bei 110—117° siedende Flüssigkeit gewinnen, welche, in Alkohol gelöst und mit alkoholischer Natronlauge versetzt, einen Niederschlag liefert von Nitroäthannatrium.

Hat man aber Benzol zum Ausziehen gebraucht, so lässt sich dieselbe Alkaliverbindung durch Einwirkung von metallischem Natrium darstellen. Diese ist an ihrer Explodirbarkeit und an ihren charakteristischen Reaktionen leicht zu erkennen.

In einem Versuche, wo 36 g Monoammoniaksilbernitrit verbraucht wurden, erhielt ich etwa 9 g trocknes Nitroäthannatrium (theoretische Ausbeute = 20 g). Die Ausfällung war keine ganz vollständige gewesen und beim Filtriren und Auswaschen hatte ich nicht unerhebliche Verluste erlitten. Die Substanz enthielt nur Spuren von Natriumjodid.

Aus dem Vorhergehenden lässt sich schliessen, dass bei der eben beschriebenen Reaktion, ausser dem Ammoniak, dieselben Produkte gebildet werden, wie bei der Wechselwirkung von Silbernitrit und Aethyljodid.

---

[1]) Aimé Girard, Comptes rendus 36, 793.

[2]) Siehe auch diese Berichte XVI, 2426.

III. Monoammoniaksilbernitrit und Methyljodid.

Bei der Einführung des Methylradikales bleibt die Reaktion im Wesentlichen dieselbe. Gasförmig entweichen Ammoniak (Chloroplatinat mit 43.72 pCt. Platin), Methylnitrit und ein wenig Methyljodid. Die vorgelegte salzsaure Flüssigkeit und die durchgehenden Gase liefern dieselben Reaktionen wie im vorigen Falle.

Nitromethan wird in reichlicher Menge gebildet. Es lässt sich aus den im Reagirkolben zurückbleibenden Produkten leicht ausziehen und an den charakteristischen Eigenschaften seines Natriumderivates zweifellos erkennen. Da nun V. Meyer und O. Stüber[1]) bei der Einwirkung von Methyljodid auf Silbernitrit die Bildung von Methylnitrit nicht beobachtet haben, so hätte in diesem Falle die Anwesenheit des Ammoniaks den Process doch einigermaassen beeinflusst.

Zur Controle habe ich Methyljodid auf Silbernitrit (10 g) einwirken lassen, unter Anwendung eines kräftigen Rückflusskühlers, dessen senkrechte Ableitungsröhre auf einer Länge von 60 bis 70 Centimetern umgeben war von einer Kältemischung (— 8°). Zur Regulirung des entweichenden Dampfstromes wurde das Methyljodid langsam aus einem Scheidetrichter zugegeben. Schon die ersten Dämpfe besassen die Eigenschaft, angesäuertes Jodkaliumkleister blau zu färben. — Die Einwirkung wurde darauf kurze Zeit durch mässiges Erwärmen unterstützt und die entwickelten Dämpfe in schwacher Salzsäure aufgenommen. In Jodkaliumlösung gebracht, rief die saure Flüssigkeit eine nicht unbedeutende Jodausscheidung hervor.

Da nun das Nitromethan erst bei 101° C. zu sieden anfängt, glaube ich das Entstehen einer geringen Menge Methylnitrit annehmen zu dürfen.

Es wäre allerdings zweckmässig, diese Versuche unter Anwendung von mehr Substanz und einer energischen Kühlvorrichtung zu wiederholen. Diese Frage interessirt mich aber nur in zweiter Linie. Weit wichtiger ist es für die Theorie der Silberammoniakverbindungen, auch in diesem Falle gefunden zu haben, dass die entwickelte Ammoniakbase kein Alkoholradikal enthält.

St. Nicolas, am 7. August 1884.

---

[1]) Diese Berichte V, 517 und Ann. Chem. Pharm. 171, 27.

435. Fr. Graeff: Erklärung zur Mittheilung von A. G. Ekstrand über Dinitro-α-naphtoësäure.

(Eingegangen am 5. August.)

Im letzten Hefte dieser Berichte (XVII, 1602) veröffentliche Hr. A. G. Ekstrand Mittheilungen über die Darstellung einer Dinitro-α-naphtoësäure aus α-Naphtoësäure durch Behandeln der letzteren mit rauchender Salpetersäure.

Derselbe macht dabei gelegentlich darauf aufmerksam, dass ihm die Möglichkeit nicht ausgeschlossen scheine, diese Säure möchte identisch sein mit einer von mir dargestellten und diese Berichte XVI, 2246 beschriebenen Mononitro-α-naphtoësäure.

Letztere Säure wurde von mir wegen Mangels an Material nicht analysirt. Sie schmilzt konstant bei 255° C.; da nun die Ekstrand'sche Säure bei 263—265° schmelzen soll, so gebe ich gerne zu, dass diese Umstände die Möglichkeit der Identität dieser beiden Säuren nicht ausschliessen würden. Wenn ich diese Möglichkeit trotzdem entschieden bestreiten muss, so geschieht dies unter Hinweis darauf, dass meine Säure durch Verseifung eines neuen Mononitronaphtonitriles entstanden ist, dessen Zusammensetzung durch die Bestimmung des Stickstoffgehaltes bewiesen wurde.

Berechnet für $C_{10}H_5(NO_2)_2CN$	17.28	pCt. N
» » $C_{10}H_6NO_2CN$	14.14	» »
Gefunden	13.63	» »

Im Uebrigen freue ich mich, dass Hr. Ekstrand meine Beobachtungen über die zweckmässigste Art der Darstellung von Naphtonitrilen durch seine Versuche bestätigen konnte.

Freiburg i./B., im August 1884.

---

436. C. Fr. W. Krukenberg: Ueber das Corneïn.

[Mitth. aus dem chemisch-physiolog. Laborat. d. Kgl. Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 6. August.)

Noch auf einem anderen Wege als es bei der Ueberführung der eiweissartigen Hyalogene in die Hyaline und schliesslich in reine Kohlehydrate (rechts oder links drehende Zuckerarten, thierisches Gummi) gelungen ist [1]), lassen sich Eiweissstoffe mit Kohlehydraten in Beziehung setzen und so später vielleicht auch der Nachweis führen, dass die Ersteren nur Derivate der Letzteren sind. In den sogenannten

[1]) Vergl. Krukenberg, die chemischen Bestandtheile des Knorpels. Zeitschr. f. Biologie. Bd. 20, 1884, S. 307—326.

Chitinen und besonders in der grossen Summe von Stoffen, welche als Conchioline bezeichnet werden, bietet uns der Organismus weniger hoch organisirter Thiere zahlreiche Produkte, welche sich als intermediäre Glieder der (abgesehen von den Hyalogenen und deren Abkömmlingen) bei den Wirbelthieren so unterschiedlichen Eiweiss- und Kohlehydratgruppe documentiren, und durch deren Untersuchung sich die chemische Verwandtschaft dieser beiden grossen Reihen pflanzlicher wie thierischer Stoffwechselprodukte gewiss erfolgreicher aufklären lassen wird als es durch das Studium der reinen Kohlehydrate einerseits und der sogenannten veritabelen Eiweisskörper andererseits bislang geschehen konnte. Kühne's Reinigungsverfahren unverdaulicher Gewebsbestandtheile durch successive Behandlung mit Pepsinsalzsäure und tryptischen Verdauungsflüssigkeiten gestattet jetzt die hier in Frage kommenden Gerüstsubstanzen in weit reinerem Zustande zu gewinnen als es früher irgendwie möglich war und bietet, wenn bei den Analysen von Präparaten verschiedener Bereitungen und verschiedener Herkunft eine gleiche procentige Zusammensetzung gefunden wird, auch bei amorphen Substanzen sicherlich keine geringere Garantie für deren Reinheit und chemische Individualität als die wohl ausgebildeten Krystallformen bei dem Hämoglobin, dem Bilirubin oder bei den Lipochromen.

Leichter noch als das Chitin der Gliederthiere lässt sich die Gerüstsubstanz der Gorgoniden und Antipathiden durch Behandlung mit verdünnter kalter Salzsäure von den anorganischen Salzen, durch mehrtägige Digestion (bei ca. 38° C.) mit kräftig peptisch und darauf mit tryptisch wirkenden Verdauungsflüssigkeiten von den Eiweissstoffen befreien und so ein hornartiger Rückstand erhalten, der aus den verschiedenartigsten Species dargestellt, eine übereinstimmende elementare Zusammensetzung zeigt. Das Verhalten dieser von Valenciennes als Corneïn bezeichneten Substanz wurde, ebenso wie das seiner Zersetzungsprodukte von mir bereits früher [1]) beschrieben; hier genüge es hervorzuheben, dass das Corneïn weder beim Eindampfen mit Salzsäure, noch nach mehrstündigem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder nach mehrtägiger Digestion mit verdünnter Natronlauge ein nach Art des Glykosamins, der Zuckerstoffe oder der Hyaline reducirend wirkendes Produkt liefert, dass daraus beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure aber ein in dachziegelförmig aufgebauten Plättchen krystallisirender, äusserst hygroskopischer Körper entsteht, der nur in concentrirter Schwefelsäure als unlöslich, darin aber als jahrelang haltbar befunden wurde, das Cornikrystallin. Das Corneïn erinnert nur in wenigen Reaktionen an die Eiweisskörper; beim Kochen mit

[1]) Vergleichend-physiologische Studien, I. Reihe, V. Abth., Heidelberg 1881, S. 2—16 und II. Reihe, I. Abth., 1882, S. 60 und 61.

concentrirter roher Salzsäure entsteht keine Roth- oder Violettfärbung, beim Erwärmen mit Salpetersäure löst es sich unter reichlicher Entwickelung von Stickstoffdioxyd zu einer rothbraunen Flüssigkeit und bei der Millon'schen Reaktion färbt es sich nur sehr schwach röthlich; beim Schmelzen mit Kali liefert es jedoch ganz regelmässig ansehnliche Mengen von Indol.

Die Analysen des in beschriebener Weise gereinigten und bei 120° C. bis zu eintretender Gewichtsconstanz im Luftbade getrockneten Corneïns führten zu folgenden Werthen:

Präparat I, dargestellt aus Rhipidogorgia flabellum.

I. 0.5082 g hinterliessen 0.0017 g Asche = 0.33 pCt.
II. 0.3095 g hinterliessen 0.0012 g Asche = 0.39 pCt.

Von den angewandten Substanzmengen sind bei den folgenden Analysen dementsprechend 0.36 pCt. in Abzug gebracht.

III. 0.7864 g gaben 1.4106 g Kohlensäure (0.38471 g C) = 48.92 pCt. Kohlenstoff und 0.4021 g Wasser (0.04466 g H) = 5.68 pCt. Wasserstoff.
IV. 0.5433 g gaben 0.9752 g Kohlensäure (0.2660 g C) = 48.96 pCt. Kohlenstoff und 0.2898 g Wasser (0.0322 g H) = 5.93 pCt. Wasserstoff.
V. 0.6059 g lieferten 91.8 ccm Stickstoff bei 18.4° C. und 743 mm Barometerstand = 0.103394 g oder 17.06 pCt. Stickstoff.

Präparat II, dargestellt aus Gorgonia verrucosa.

I. 0.7394 g hinterliessen 0.0026 g Asche = 0.35 pCt. welche bei den folgenden Analysen in Abrechnung gebracht sind.
II. 0.7827 g gaben 1.4022 g Kohlensäure (0.38242 g C) = 48.86 pCt. Kohlenstoff und 0.4082 g Wasser (0.04536 g H) = 5.80 pCt. Wasserstoff.
III. 0.8789 g gaben 1.5849 g Kohlensäure (0.43225 g C) = 49.18 pCt. Kohlenstoff und 0.4610 g Wasser (0.05122 g H) = 5.83 pCt.
IV. 0.9027 g lieferten 138 ccm Stickstoff bei 26° C. und 751.4 mm Barometerstand = 0.151254 g oder 16.76 pCt. Stickstoff.

Präparat III, dargestellt aus Antipathes (spec.?)

I. 0.7251 g hinterliessen 0.0021 g Asche = 0.29 pCt.
II. 0.4020 g hinterliessen 0.0008 g Asche = 0.20 pCt. In Abzug kamen demnach bei den folgenden Analysen 0.25 pCt. Asche.

III. 0.5652 g gaben 1.0128 g Kohlensäure (0.2762 g C) = 48.86 pCt. Kohlenstoff und 0.3186 g Wasser (0.0354 g H) = 6.26 pCt. Wasserstoff. Der Gehalt an Wasserstoff wurde bei dieser Analyse nachweislich etwas zu hoch gefunden.

IV. 0.3674 g lieferten 55.2 ccm Stickstoff bei 23.8° C. und 749 mm Barometerstand = 0.061007 g oder 16.60 pCt. Stickstoff.

Diese Ergebnisse machen es wahrscheinlich, dass dem Corneïn die Formel $C_{30}N_9H_{44}O_{13}$ zukommt [1]).

	Berechnet	Gefunden				
		bei Rhipidogorgia		bei Gorgonia		bei Antipathes
		I.	II.	I.	II.	
C_{30}	48.78	48.92	48.96	48.86	49.18	48.86
H_{44}	5.95	5.68	5.93	5.80	5.83	6.26
N_9	17.07	17.06		16.76		16.60
O_{13}	28.20	(28.34)	(28.05)	(28.58)	(28.23)	(28.28)

Fernerhin weisen dieselben auf eine Beziehung des Corneïns zum Chitin [2]) wie zu den Kohlehydraten hin [3]), wofür sich aus den Umsetzungen des Corneïns weitere Anhaltspunkte vorläufig zwar nur schwierig gewinnen lassen, solche sich voraussichtlich aber aus den, mich gegenwärtig beschäftigenden Untersuchungen einiger anderen als Conchiolin bezeichneten Gerüstsubstanzen ergeben werden.

---

[1]) Der geringe, aber constante Schwefelgehalt der Corneïnpräparate muss auf nicht zu beseitigende Verunreinigungen bezogen werden und fällt bei der Formel ausserhalb jeder Berechnung.

[2]) Ledderhose berechnete aus seinen Analysen für das Chitin die Formel: $C_{15}H_{26}N_2O_{10}$, während Sundwik dafür die allgemeine Formel: $C_{60}H_{100}N_8O_{38} + nH_2O$, in welcher der Werth n zwischen 1 und 4 schwanken kann, aufstellte.

[3]) Das Corneïn wird vielleicht als die Amidoverbindung eines Kohlehydrates von der Formel: $C_{30}H_{26}O_{13}$ aufzufassen sein, in welchem die $9NH_2$-Gruppen ähnlich wie in den Aldehyd-Ammoniaken gebunden sind.

437. Heinrich Brunner und Charles Krämer: Ueber Azoresorcin und Azoresorufin.

(Eingegangen am 13. August).

In einer vorläufigen Mittheilung[1]) zeigte der Eine von uns, dass beim Erhitzen von Resorcin mit Nitrobenzol und concentrirter Schwefelsäure ein in alkalischer Lösung prachtvoll zinnoberroth fluorescirender Farbstoff entsteht, welcher muthmasslich mit Weselsky's Diazoresorufin identisch sei, oder aber mit den Liebermann'schen Farbstoffen in naher Beziehung stehe. Wir haben gemeinschaftlich die Untersuchung verfolgt und stellte es sich im Verlaufe derselben heraus, dass Resorcin nicht nur mit Liebermann's (salpetrigsäurehaltige Schwefelsäure) und Weselsky's Reagens (salpetrigsäurehaltige Salpetersäure auf verdünnte, ätherische Resorcinlösung), sondern auch mit Nitrobenzol und Schwefelsäure denselben Farbstoff: Weselsky's Diazoresorufin liefert, dass jedoch mit anderen Phenolen die erwähnten Reagentien, wie es seinerzeit schon Liebermann[2]) anführte, theilweise Farbstoffe verschiedener Zusammensetzung und Eigenschaften geben. Sind nun auch in experimenteller Hinsicht unsere Resultate vielfach mit den von Liebermann und Weselsky erzielten übereinstimmend, so hat doch das Studium über Bildung und Zusammensetzung des zuerst von Weselsky beschriebenen Diazoresorufins, welches wir gezwungenermaassen mit dem unsrigen vergleichen mussten, wesentliche Verschiedenheiten ergeben und, da als Ausgangsmaterial zur Gewinnung von Weselsky's Diazoresorufin das ebenfalls von ihm entdeckte Diazoresorcin dient, so war es, zur Controlirung unserer Arbeit, unvermeidlich, Weselsky Schritt für Schritt zu verfolgen. Wie nachstehende Zeilen es darthun, geht aus unserer Untersuchung hervor, dass Weselsky's Diazoresorcin nicht zwei, sondern nur ein Atom Stickstoff im Moleküle enthält und dass, wie es selbst, so auch alle seine Derivate auf je ein Atom Stickstoff zwölf Atome Kohlenstoff enthalten. Diese Verbindungen können mithin nicht als Diazokörper bezeichnet werden. Wir werden uns im Nachstehenden statt der Namen: Diazoresorcin und Diazoresorufin der Ausdrücke: Azoresorcin und Azoresorufin bedienen.

Azoresorcin, $C_{12}H_9NO_4$.

Zu seiner Darstellung wurde genau nach Weselsky[3]) verfahren: Eine Lösung von 4 g Resorcin in 300 ccm Aether wurde mit 40—50 Tropfen einer durch Einstellen in Eiswasser gekühlten Salpetersäure

[1]) Diese Berichte XV, 174.
[2]) Diese Berichte VII, 247.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 162, 274.

von 1.25 spec. Gewicht, welche mit aus Stärke und Salpetersäure entwickeltem Gas gesättigt war, versetzt. Nach mehrtägigem Stehen wurde der Aether abgegossen, die entstandenen braunen Krystallkrusten von den Glaswänden abgelöst und mit Aether so lange gewaschen, bis dieser nicht mehr gefärbt ablief. Das Rohprodukt wurde alsdann nach dem Trocknen zerrieben und so lange mit kaltem Wasser gewaschen, bis das kirschroth gewordene Filtrat mit Ammoniak eine rein blauviolette Farbe gab. Der gebliebene Rückstand ward alsdann aus Eisessig umkrystallisirt.

Das Azoresorcin schiesst in kleinen, cantharidengrünen, glänzenden Krystallen an, die sich in Alkalien mit herrlich blauvioletter Farbe zu einer braunfluorescirenden Flüssigkeit lösen; in Wasser und Aether ist es unlöslich, in Alkohol schwer löslich mit gelber Farbe.

Die Analysen führen zu der Formel: $C_{12}H_9NO_4$.

1) 0.1246 g Substanz gaben 0.2864 g Kohlensäure und 0.0519 g Wasser.

2) 0.1401 g Substanz gaben 0.3217 g Kohlensäure und 0.0534 g Wasser.

3) 0.1671 g Substanz gaben 0.3848 g Kohlensäure und 0.0626 g Wasser.

4) 0.2295 g Substanz in Salmiak verwandelt, erforderten 10.4 ccm $^1/_{10}$ Silbernitrat [1]).

5) 0.0940 g Substanz in Salmiak verwandelt, erforderten 4.2 ccm $^1/_{10}$ Silbernitrat.

6) 0.2666 g Substanz in Salmiak verwandelt, erforderten 12 ccm $^1/_{10}$ Silbernitrat.

7) 0.1063 g Substanz gaben 5.9 ccm Stickstoff bei 20° und 717.4 mm Druck.

8) 0.1460 g Substanz gaben 8.5 ccm Stickstoff bei 21° und 719.5 mm Druck.

	Berechnet für $C_{12}H_9NO_4$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	
C	62.33	62.68	62.62	62.8	—	—	—	—	—	pCt.
H	3.89	4.62	4.23	4.16	—	—	—	—	—	»
N	6.06	—	—	—	6.34	6.25	6.3	5.98	6.26	»

[1]) Wenn wir den Stickstoff durch Verbrennen der Substanz mit Natronkalk als Ammoniak bestimmen, so wird letzteres in Salzsäure aufgefangen, die Lösung verdampft, der Rückstand wieder in Wasser aufgenommen, filtrirt, und im Filtrat der Stickstoff indirect durch Titriren des Chlors mittelst $^1/_{10}$ Silbernitratlösung und chromsaurem Kali als Indicator bestimmt.

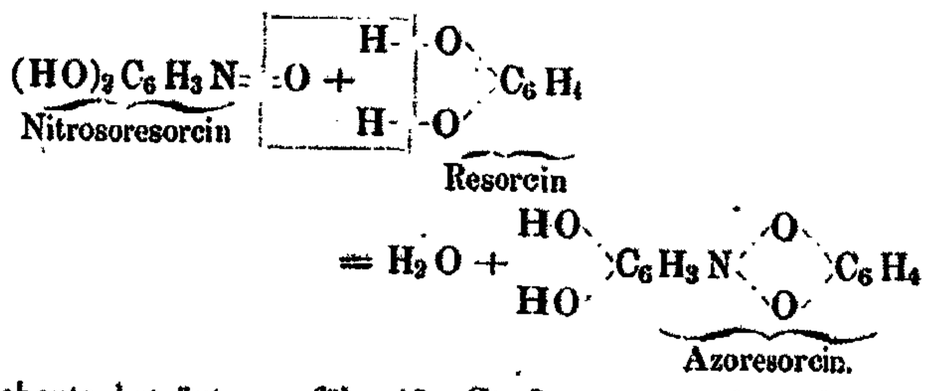
Weselsky [1]) schreibt dem Azoresorcin die Formel $C_{18}H_{12}N_2O_6$, von der Constitution

$$\begin{matrix} N{\equiv}C_6H_2(OH)_2 \\ \| \\ N{\equiv}C_6H_2(OH)_2 \\ \| \\ N{\equiv}C_6H_2(OH)_2 \end{matrix}$$

zu und erklärt dessen Entstehung so, dass von 3 Molekülen Resorcin 6 Atome Wasserstoff der Benzolreste mit 3 Atomen Sauerstoff der salpetrigen Säure Wasser bilden:

$$3(C_6H_6O_2) + N_2O_3 = 3H_2O + \underset{\text{Azoresorcin.}}{C_{18}H_{12}N_2O_6}$$

Nach dieser Auffassung würde das Azoresorcin in ähnlicher Weise wie die Phtaleïne entstehen; dem ist aber nicht so. Abgesehen von den analytischen Belegen, welche die Formel $C_{18}H_{12}N_2O_6$ ausschliessen, beweist unter anderem die später zu besprechende Bildung des Azoresoresins aus Nitrosoresorcin, sowie das Verhalten anderer Phenole, dass dieser Farbstoff sich in zwei aufeinander folgenden Phasen bildet: die salpetrige Säure verwandelt das Resorcin zunächst in Nitrosoresorcin, der Sauerstoff der Nitrosogruppe verbindet sich alsdann mit zwei Wasserstoffatomen der beiden Hydroxyle eines anderen Moleküles Resorcin zu Wasser und tritt als solches aus:



Die Ausbeute beträgt ungefähr 40 pCt. des angewendeten Resorcins.

Azoresorufin, $C_{24}H_{16}N_2O_7$.

a) Nach Weselsky. 1 Theil Azoresorcin wird mit 25 Theilen concentrirter Schwefelsäure auf 210° erhitzt. Die erst blau, dann violett werdende Lösung wird in Wasser gegossen, das sich abscheidende rothbraune Pulver auf dem Saugfilter mit destillirtem Wasser ausgewaschen, in heisser, concentrirter Salzsäure wieder gelöst und zur Krystallisation gestellt: das Azoresorufin scheidet sich in granatrothen, kleinen prismatischen Krystallen ab.

b) Nach Liebermann (mit Nitrosylschwefelsäure). So weit es aus den Publikationen hervorgeht, hat Liebermann das Resorcin nur einem qualitativen Studium mit seinem Reagens unterworfen, und

[1]) Später (diese Berichte XIV, 530) neigte er zu der Formel: $C_{18}H_{10}N_2O_6$.

eine detaillirte Untersuchung auf Phenol, Orcin und Thymol beschränkt.[1]) Wir gewannen das Azoresorufin nach folgendem Verfahren:

5 g fein gepulvertes Resorcin werden in 15 ccm concentrirter Schwefelsäure gelöst und allmählig 40 g Reagens zugesetzt. In der Kälte färbt sich die Masse prachtvoll blau, muss aber zur Bildung des Azoresorufins auf 140° erhitzt werden, dann nimmt sie eine violette Färbung an und scheidet, nach dem Eingiessen in viel kaltes Wasser, amorphes Azoresorufin als rothbraunen Niederschlag, der theilweise in Lösung bleibt, aus. Man neutralisirt, ohne zu filtriren, mit kohlensaurem Natron und engt die Lösung durch Verdampfen auf ein geringes Volumen ein. Das nach dem Erkalten sich ausscheidende Glaubersalz wird mit der Mutterlauge zerrieben und das Gemenge mit Alkohol ausgezogen: ein prachtvoll zinnoberroth fluorescirendes Natriumsalz des Azoresorufins geht in Lösung, während ein in Wasser mit rother Farbe löslicher, braunfluorescirender Farbstoff zurückbleibt. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wird der Rückstand mit Salzsäure gefällt, der sich ausscheidende rothbraune Niederschlag auf dem Saugfilter mit Wasser ausgewaschen, und nach dem Auflösen desselben in heisser, concentrirter Salzsäure und Krystallisirenlassen reines Azoresorufin gewonnen.

Während Liebermann's Phenol-, Orcin- und Thymolfarbstoff sich bei Temperaturen von 40—50° bilden, erheischt das Resorcin 140°. Bis zu 60° bildet sich ein in Alkalien mit schmutzig violetter Farbe löslicher, braunfluorescirender Farbstoff, der jedenfalls Azoresorcin ist, so dass auch hier, wie nach den anderen Verfahren, das Azoresorufin aus vorher gebildetem Azoresorcin durch Wasserentziehung entsteht.

c) Bindschedler und Busch[2]) bereiten das Azoresorufin aus Nitrosoresorcin, erhalten durch Einwirkung von Amylnitrit auf Mononatriumresorcin. Es wird diese Reaktion durch Fèvre[3]) bestätigt, welcher durch Erhitzen von reinem Nitrosoresorcin mit Resorcin und concentrirter Schwefelsäure Azoresorufin gewann. Wir haben gleichfalls reines Mononitrosoresorcin nach Fèvre's Methode bereitet und gefunden, dass es genügt dasselbe mit Resorcin und concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade zu erwärmen, um sofort reines Azoresorufin zu bekommen.

d) Nach Brunner. 5 g Resorcin, 2.5 g Nitrobenzol und 75 g concentrirte Schwefelsäure werden allmählich, unter beständigem Umrühren, auf 170° erhitzt, bis die Schmelze eine schön violette Färbung angenommen hat. Ehe sie anfängt, sich zu verdicken, wird dieselbe

---

[1]) Diese Berichte VII, 1099.
[2]) 1878 genommenes Patent.
[3]) Comptes rendus T. 96, 790.

in viel kaltes Wasser gegossen. Nachdem zahlreiche Versuche, durch Neutralisiren der Schmelze mit Calcium-, Baryum- und Bleicarbonat aus den betreffenden Salzen den Farbstoff abzuscheiden, scheiterten, fanden wir als bestes Mittel die Masse mit Natriumcarbonat zu neutralisiren, und dann weiter so zu verfahren wie wir es bei dem mit Liebermann's Reagens erhaltenen Azoresorufin angegeben haben. Während jedoch beim Zersetzen des Natriumsalzes, des mit Liebermann's Reagens dargestellten Azoresorufins, nur letzteres ausfällt, scheiden sich beim Fällen des mit Nitrobenzol gewonnenen Azoresorufins gleichzeitig weisse, atlasglänzende Nadeln ab, die, wie später gezeigt werden wird, *p*-Amidophenolsulfonsäure sind. Um letztere vom Farbstoff zu trennen, wird der Gesammtniederschlag in heissem Ammoniak gelöst, filtrirt und noch heiss mit Salzsäure ausgefällt: ist die Lösung nicht zu concentrirt, so wird nur Azoresorufin ausgeschieden, während die *p*-Amidophenolsulfonsäure in Lösung bleibt und nach deren Erkalten auskrystallisirt. Die Ausbeute an Farbstoff ist ganz ausserordentlich gering.

Das nach der einen oder anderen Methode dargestellte Azoresorufin bildet im amorphen Zustande ein rothbraunes Pulver; es ist unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in Alkohol; in concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit schöner blauvioletter Farbe unter Bildung einer Sulfonsäure, die durch Wasser wieder zersetzt wird; in Alkalien, besonders in alkoholischer Lösung, zu einer carmoisinrothen, ganz prachtvoll zinnoberroth fluorescirenden Flüssigkeit, deren Farbintensität so bedeutend ist, dass das Azoresorufin, wie schon seinerzeit erwähnt wurde, wohl eines der empfindlichsten Reagentien auf Alkalien ist: Ein Tropfen einer tausendstel Normalnatronlösung giebt mit Azoresorufin bereits eine charakteristische Färbung, während Phenolphtaleïn in solcher Verdünnung noch nicht reagirt. Das beste Lösungsmittel ist Salzsäure von 1.13 specifischem Gewicht, aus welcher es in kleinen, prismatischen, granatrothen Krystallen anschiesst.

Die nachstehenden analytischen Daten beweisen, dass dem Azoresorufin die Formel $C_{24}H_{16}N_2O_7$ zukommt:

Nach Weselsky bereitet (bei 100° getrocknet):

1) 0.1136 g Substanz gaben 0.2694 g Kohlensäure und 0.0471 g Wasser.

2) 0.1192 g Substanz gaben 0.2828 g Kohlensäure und 0.0512 g Wasser.

3) 0.1071 g Substanz gaben 6.1 ccm Stickstoff bei 20° und 721 mm Druck.

4) 0.1394 g Substanz gaben 7.9 ccm Stickstoff bei 22° und 717.5 mm Druck.

5) 0.1446 g Substanz in Salmiak verwandelt, erforderten 6.5 ccm $^1/_{10}$ Silbernitrat.

6) 0.2061 g Substanz gaben 0.2120 g Platinsalmiak.

Nach Liebermann bereitet:

7) 0.1098 g Substanz gaben 0.2617 g Kohlensäure und 0.0463 g Wasser.

8) 0.1473 g Substanz gaben 8.2 ccm Stickstoff bei 18° und 730 mm Druck.

9) 0.1130 g Substanz in Salmiak verwandelt, erforderten 4.7 ccm $^1/_{10}$ Silbernitrat.

10) 0.1410 g Substanz in Salmiak verwandelt, erforderten 6 ccm $^1/_{10}$ Silbernitrat.

Nach Brunner bereitet:

11) 0.1506 g Substanz gaben 0.3594 g Kohlensäure und 0.0666 g Wasser.

12) 0.1360 g Substanz in Salmiak verwandelt, erforderten 6.4 ccm $^1/_{10}$ Silbernitrat.

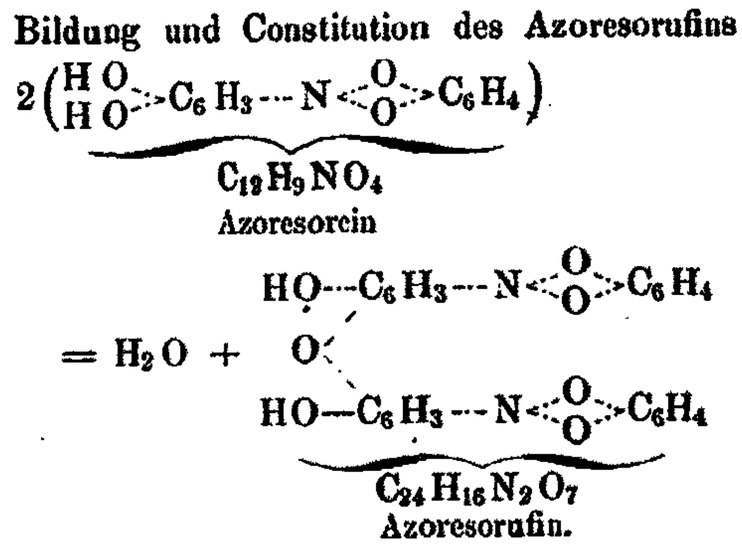
Ber. für $C_{24}H_{16}N_2O_7$

C	64.86
H	3.60
N	6.30

Gefunden

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.
C	64.66	64.70	—	—	—	—	65.0	—	—	—	65.05	—
H	4.57	4.78	—	—	—	—	4.68	—	—	—	4.9	—
N	—	—	6.17	6.04	6.29	6.42	—	6.16	5.82	5.95	—	6.58
	Weselsky							Liebermann			Brunner.	

Lassen wir die Entstehung des Azoresorufins aus Nitrobenzol und Resorcin, welche in einer anderen Mittheilung entwickelt werden wird, vorläufig unberücksichtigt, so ergiebt sich aus Vorhergehendem, dass dasselbe als erstes Anhydrid des Azoresorcins aufzufassen ist. Zwei Moleküle des letzteren verlieren unter dem Einflusse der concentrirten Schwefelsäure die Elemente eines Moleküles Wasser; es entsprechen demnach Bildung und Constitution des Azoresorufins der Gleichung:



Weselsky, der für das Azoresorufin die Formel $C_{36}H_{18}N_4O_9$ aufstellte, fasste sein Entstehen aus Azoresorcin in ähnlichem Sinne auf; nach ihm vereinigen sich jedoch zwei Moleküle Azoresorcin unter Verlust von drei Molekülen Wasser zu Azoresorufin:

$$2(C_{18}H_{12}N_2O_6) - 3H_2O = C_{36}H_{18}N_4O_9.$$

Der in diesen Berichten gestattete Raum erlaubt uns nicht näher auf die von Weselsky veröffentlichten Formeln, die meistens fast eine halbe Druckseite der Liebig'schen Annalen einnehmen, einzugehen; wir müssen uns begnügen, auf seine in jenen Blättern [1]) veröffentlichte Arbeit hinzuweisen, und die von uns in vorstehenden Zeilen für das Azoresorcin und Azoresorufin angegebenen Formeln durch eine Reihe von Derivaten zu bekräftigen. Zuvor sind wir jedoch genöthigt einige Worte vorauszuschicken, welche die erste vorläufige Mittheilung vervollständigen. Es wurde in derselben angegeben, dass beim Erhitzen von Nitrobenzol und Resorcin mit wenig concentrirter Schwefelsäure oder, wenn man die Schwefelsäure durch Chlorzink ersetzt, ein Gemenge einer grün- und einer blaufluorescirenden Verbindung entsteht, welche wahrscheinlich mit den von Barth und Weidel [2]) entdeckten ätherartigen Condensationsprodukten des Resorcins identisch seien: Angestellte vergleichende Versuche haben diese Vermuthungen bestätigt. Das Azoresorufin wird folglich unter jenen Bedingungen nicht mit Nitrobenzol erzeugt.

Die früher gemachte Angabe, dass auch Nitroäthan mit Resorcin und Schwefelsäure erhitzt einen Farbstoff liefert, muss widerrufen werden. Der Irrthum hat seinen Grund in unreinem Material: völlig reines Nitroäthan liefert mit Resorcin keinen Farbstoff.

Ferner zeigten Versuche, um sowohl durch Einwirkung von Di- und Trinitrokohlenwasserstoffen als auch von Di- und Trinitrophenol auf Resorcin und andere Phenole Farbstoffe zu erhalten, dass nur Mononitroprodukte dieselben geben. Es liefert dieses Resultat einen weiteren Beweis für die oben ausgesprochene Ansicht, dass diese Farbstoffe nicht, wie Weselsky annimmt, nach Art der Phtaleïne entstehen, sondern dass, wie schon früher Liebermann [3]) erwähnte, der Grund ihrer Entstehung in der Nitroso- resp. Nitrogruppe zu suchen ist, deren Sauerstoff mit dem Wasserstoff der Hydroxyle als Wasser austritt.

Dass in der violetten Lösung, welche beim Erhitzen von Resorcin mit Nitrobenzol oder mit Liebermann's Reactif und Schwefelsäure entsteht, sich eine Sulfonsäure des Azoresorufins befindet, geht daraus hervor, dass reine Resorcindisulfonsäure, nach Piccard und Hum-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 162, pag. 273—292.
[2]) Diese Berichte X, 1469.
[3]) Diese Berichte IX, 1479.

bert [1]) dargestellt, beim Erhitzen mit Nitrobenzol sich ebenso verhält wie Resorcin.

Sodann muss noch angeführt werden, dass die reinen, nach Barth und Weidel dargestellten Resorcinäther beim Erhitzen mit Nitrobenzol und Schwefelsäure kein Azoresorufin geben.

Einwirkung von Chloracetyl auf Azoresorcin.

Durch Einwirken von Chloracetyl auf Azoresorcin erhielt Weselsky eine in Form gelber, dem Chloranil ähnlicher Blättchen krystallisirende Substanz, welcher er die complicirte Formel $C_{48}H_{30}N_4Cl_8O_{15}$ zuschrieb. Er betrachtet diese Verbindung als ein sechsfach acetylirtes Azoresorufin, von dem jedes der vier Stickstoffatome noch mit zwei Chloratomen verbunden ist. Wir haben diesen Körper ebenfalls erhalten, jedoch constatirt, dass er ein Derivat des Azoresorcins ist, und sich neben ihm gleichzeitig ein von Weselsky nicht beschriebener Abkömmling des Azoresorufins bildet.

Azoresorcin wurde mit Chloracetyl im zugeschmolzenen Rohre eine Stunde lang auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten bildet der Röhreninhalt eine braune, mehr oder weniger dickliche Flüssigkeit, welche mit gelben, glänzenden Krystallblättchen durchsetzt ist. Oeffnet man die Röhre, so entweicht unter Druck Salzsäure. Um die Krystalle von der Flüssigkeit zu trennen, wurde das Gemenge auf ein Filter gebracht und mehrere Male mit Chloracetyl ausgewaschen; die zurückbleibenden Krystalle wurden zwischen Filtrirpapier getrocknet, darauf so lange mit Alkohol gewaschen, als derselbe noch gefärbt ablief, und durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt. Die Substanz hinterbleibt in Form kleiner, goldgelber, glänzender Blättchen, die, wie fast alle Derivate des Azoresorcins sich in Schwefelsäure und Alkalien und mit blauer, beim Erhitzen violett werdenden Farbe auflöst.

Analysen der bei 100° getrockneten Verbindung:

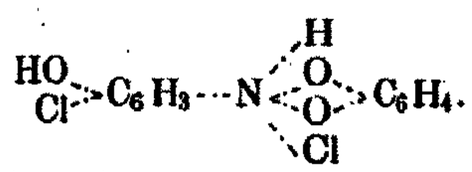
1) 0.2078 g Substanz gaben 0.3805 g Kohlensäure u. 0.0640 g Wasser
2) 0.1729 g » » 0.3176 g » » 0.058 » »
3) 0.1586 g » » 0.2897 g » » 0.051 » »
4) 0.1689 g » » 0.16752 g Chlorsilber
5) 0.2156 g » » 0.21665 g »

Die Zahlen führen zu der Formel $C_{12}H_9Cl_2NO_3$:

	Berechnet für $C_{12}H_9Cl_2NO_3$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	
C	50.34	49.93	50.09	49.81	—	—	pCt.
H	3.14	3.42	3.72	3.57	—	—	»
Cl	24.82	—	—	—	24.53	24.84	»

[1]) Diese Berichte IX, 1479.

Es folgt daraus, dass die Verbindung kein Acetylderivat ist; sie muss als Chlorhydrat des Körpers $C_{12}H_8ClNO_3$ aufgefasst werden und demnach folgender Constitution entsprechen:



Es verhält sich diese Verbindung zum Azoresorcin wie die nachstehende zum Azoresorufin und wird durch Einwirkung von Salzsäure auf Azoresorcin so entstanden sein, dass ein Hydroxyl mit dem Wasserstoff der Salzsäure als Wasser austritt und durch Chlor ersetzt wird, während ein zweites Molekül Salzsäure des Chlorhydrat bildet:

$$C_{12}H_9NO_4 + HCl = H_2O + C_{12}H_8ClNO_3.$$

Dass sowohl Azoresorcin als auch Azoresorufin und ihre Derivate sich nicht nur mit Basen, sondern auch mit Säuren zu Salzen verbinden können, wird an mehreren Beispielen gezeigt werden. Es geht daraus hervor, dass in diesen Verbindungen der Stickstoff nicht, wie Weselsky es annimmt, fünfwerthig sondern dreiwerthig gesättigt ist. Wir werden mehrere Derivate kennen lernen, wo auf je ein Stickstoffatom ein Molekül Halogenwasserstoffsäure, nie aber mehr der letzteren kommt. Aus diesen Salzen fällt Silbernitrat in salpetersaurer Lösung bereits bei gewöhnlicher Temperatur Halogensilber; auf eine quantitative Bestimmung in dieser Richtung musste verzichtet werden, da die verschiedenen Reagentien, besonders Salpetersäure, schon bei gelindem Erwärmen tiefergehende Zersetzungen herbeiführen, und einen Theil der in das Benzol eingetretenen Halogene mit in den Niederschlag bringen. Dieses vorausgeschickt, werden wir später bei den betreffenden Halogenwasserstoffsalzen nicht mehr darauf zurückkommen, und wenden uns wieder zu den Einwirkungsprodukten des Chloracetyls auf Azoresorcin.

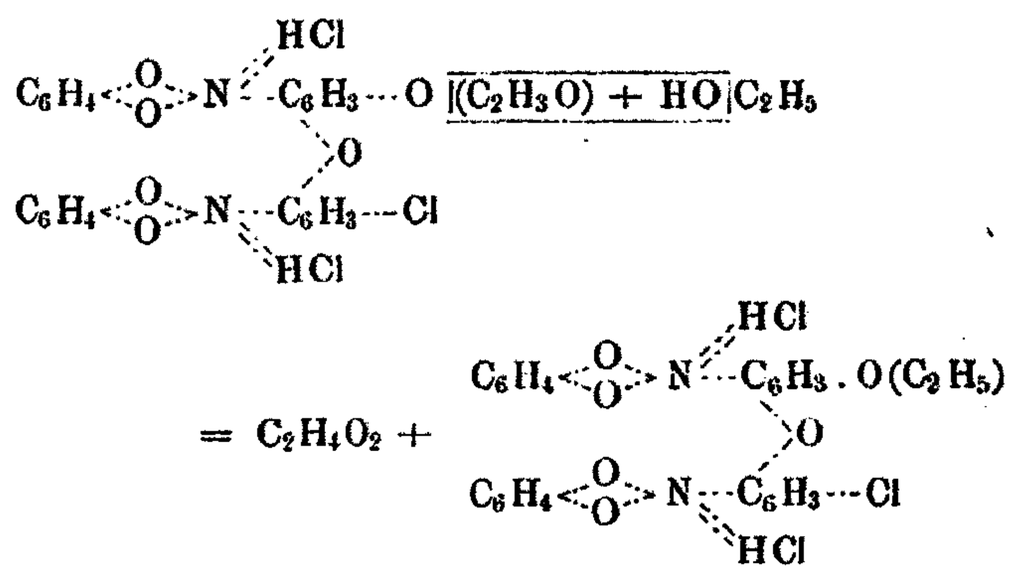
Die von obigen gelben Krystallen getrennte braune Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade verdampft, und der Rückstand zum Vertreiben vorhandener Essigsäure wiederholt mit Alkohol benetzt. Es hinterblieb eine harzige, in Aether fast völlig lösliche Masse, die nach dem Filtriren und Abdestilliren des Aethers als amorphe, grünlich glänzende Substanz zurückblieb. Dieselbe ist ein Derivat des Azoresorufins und löst sich, wie die meisten derselben, in Alkalien zu einer rothen, herrlich zinnoberroth fluorescirenden Flüssigkeit.

Betrachten wir die analytischen Ergebnisse, so kommen wir zu der empirischen Formel $C_{26}H_{21}N_2Cl_3O_6$, die sich weiter in folgender Weise auflöst: $C_{24}H_{14}(C_2H_5)ClN_2O_6 + 2HCl$.

1) 0.1962 g Substanz gaben 0.4030 g Kohlensäure u. 0.0790 g Wasser
2) 0.2346 g » » 0.4808 g » » 0.0927 g »
3) 0.2286 g » in Salmiak verwandelt, erforderten 7.8 ccm $^1/_{10}$ Silbernitrat
4) 0.2472 g Substanz gaben 0.18372 g Chlorsilber
5) 0.3621 g » » 0.26742 g »
6) 0.2730 g » » 0.20302 g »

	Berechnet für $C_{26}H_{21}Cl_3N_2O_6$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
C	55.36	56.01	55.89	—	—	—	—	pCt.
H	3.72	4.47	4.39	—	—	—	—	»
N	4.95	—	—	4.77	—	—	—	»
Cl	18.89	—	—	—	18.38	18.26	18.38	»

In diesem Falle wird unter dem Einflusse der Salzsäure das Azoresorcin zunächst durch Wasserentziehung in Azoresorufin verwandelt; eines seiner Hydroxyle wird, wie vorhergehend, durch Chlor ersetzt, in einem zweiten der Wasserstoff durch Acetyl vertreten, und das so entstandene Chlor- und Acetylderivat später beim Behandeln mit Alkohol theilweise durch denselben zersetzt; zwei Moleküle Salzsäure bilden ein Chlorhydrat.

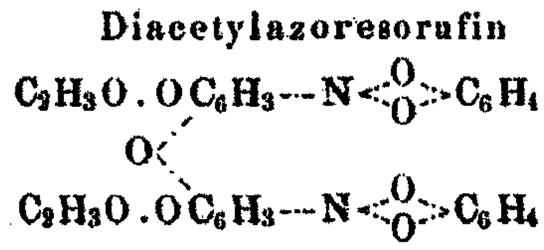


Angesichts dieser Resultate, musste natürlich darauf verzichtet werden mittelst Chloracetyl die Anzahl der vorhandenen Hydroxyle zu bestimmen, und erwähnen wir noch, dass mit Chlorbenzoyl ausgeführte Versuche ebenfalls keine befriedigenden Aufschlüsse gaben: wir erhielten eine harzartige Masse, aus der keinerlei definirbare Verbindung abgeschieden werden konnte.

Auch das Bemühen durch Erhitzen von Azoresorcin mit Essigsäureanhydrid zum Ziele zu gelangen, blieb fruchtlos, erst als wir

diesem Gemisch wasserfreies Natriumacetat hinzufügten, gewannen wir das

Diacetylazoresorufin



1 Theil Azoresorcin, 3 Theile Essigsäureanhydrid und 2 Theile völlig entwässertes Natriumacetat wurden eine Stunde lang auf 135° im zugeschmolzenen Rohre erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich ein ganz schwacher Druck; der Inhalt desselben wurde so lange mit Wasser ausgewaschen, bis dasselbe nicht mehr gefärbt ablief. Es hinterblieb eine gelbbraune, amorphe, in Wasser unlösliche Masse, die schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Aceton, Chloroform und Essigsäure ist; aus keinem der Lösungsmittel konnte sie jedoch krystallisirt erhalten werden. Die Analyse zeigte, dass die Substanz ein Diacetylazoresorufin ist, ein abermaliger Beweis für die von uns angeführte Constitutionsformel desselben. Auch hier ist das Azoresorcin durch Wasserentziehung zunächst in Azoresorufin umgewandelt.

1) 0.1053 g Substanz gaben 0.2454 Kohlensäure und 0.0427 g Wasser.

2) 0.3597 g Substanz in Salmiak verwandelt, erforderten 13.6 ccm $^1/_{10}$ Silbernitrat.

	Berechnet für $C_{24}H_{14}(C_2H_3O)_2N_2O_7$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	63.63	63.55	—	pCt.
H	3.78	4.5	—	»
N	5.30	—	5.29	»

Beim Verdampfen auf dem Wasserbade mit Salzsäure hinterbleibt eine antharidengrüne Masse, die wohl das Chlorhydrat ist. Beim Erwärmen mit Alkalien wird Azoresorufin gebildet.

Azoresorufylchlorhydrat, $C_{24}H_{14}Cl_2N_2O_5 . 2HCl$.

Lässt man concentrirte Salzsäure in einer zugeschmolzenen Röhre bei 100° auf Azoresorcin einwirken, so soll, nach Weselsky [1]), ebenfalls Azoresorufin entstehen. Es war angezeigt auch das auf diese Weise entstandene Azoresorufin in den Kreis unserer Untersuchung zu ziehen.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 162, 278.

Azoresorcin wurde mit rauchender Salzsäure eine Stunde lang im Druckrohr auf 100° erhitzt. Es hatte sich eine blauviolette, krystallinische Substanz, die theilweise mit derselben Farbe in der überschüssigen Salzsäure gelöst war, gebildet, ohne dass im Rohre Druck entstand. Nach dem Eingiessen des Inhaltes in Wasser bildete sich ein rother Niederschlag; er wurde ausgewaschen, getrocknet und mit Aether extrahirt. Derselbe löste den grössten Theil des Einwirkungsproduktes, einen in Alkalien mit brauner Fluorescenz löslichen Körper zurücklassend. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleiben rothe, metallglänzende Blättchen, welche mit Alkalien die Fluorescenz des Azoresorufins geben, wie aber schon die Löslichkeit in Aether und ein beträchtlicher Chlorgehalt zeigen, eine andere Verbindung sind.

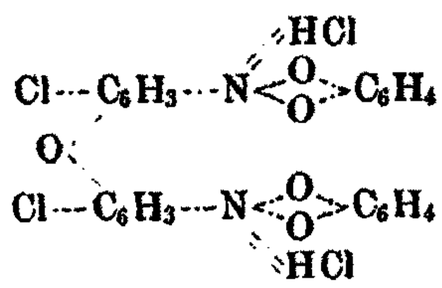
Nach den Analysen der bei 100° getrockneten Substanz, berechnet sich die Formel:

$$C_{24}H_{16}Cl_4N_2O_5 = C_{24}H_{14}Cl_2N_2O_5 + 2HCl.$$

1) 0.1696 g Substanz gaben 0.3203 g Kohlensäure u. 0.0590 g Wasser
2) 0.1466 g » » 0.2755 g » » 0.0511 g »
3) 0.1013 g » » 0.10542 g Chlorsilber
4) 0.1465 g » » 0.10882 g »
4) 0.1045 g » in Salmiak verwandelt, erforderten 4.9 ccm $^1/_{10}$ Silbernitrat.

	Berechnet für $C_{24}H_{16}Cl_4N_2O_5$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	
C	51.98	51.51	51.25	—	—	—	pCt.
H	2.88	3.86	3.86	—	—	—	»
N	5.05	—	—	—	—	4.68	»
Cl	25.63	—	—	25.81	25.76	—	»

Die hieraus sich ableitende Constitutionsformel



findet folgendermaassen ihre Erklärung:

$$\underbrace{2(C_{12}H_9NO_4)}_{\text{Azoresorcin}} = 4HCl = \underbrace{C_{24}H_{14}Cl_2N_2O_5 . 2HCl}_{\text{Azoresorufylchlorhydrat,}} + 3H_2O,$$

d. h. das Azoresorcin wird abermals zunächst in Azoresorufin verwandelt; 2 Moleküle Salzsäure bilden alsdann mit den beiden Hydroxylen Wasser und ersetzen dieselben durch Chlor, so dass die Verbindung $C_{24}H_{14}Cl_2N_2O_5$ entsteht, welche zum Azoresorufin in derselben

Beziehung steht, wie die Chlorüre der Alkohol- und Säureradikale zu den Alkoholen und Säuren, was die Bezeichnung Azoresorufyl rechtfertigt; endlich bilden 2 weitere Moleküle Salzsäure das Chlorhydrat.

Chlorhydrate des Hydroazoresorufinäthers.

Azoresorcin und Azoresorufin geben mit nascirendem Wasserstoff sowohl in alkalischer als auch in saurer Lösung dieselben Reduktionsprodukte; wir sind daher, der Einfachheit wegen, zur Gewinnung der nachstehenden Verbindungen vom Azoresorcin ausgegangen.

Erwärmt man Azoresorcin mit Zinn und concentrirter Salzsäure, so entsteht zuerst eine rothe, dann blaue und schliesslich grüne Lösung, aus welcher nach dem Erkalten farblose, perlmutterglänzende Blättchen auskrystallisiren. Dieselben wurden auf einem Saugfilter mit Salzsäure gewaschen und im luftleeren Raume bis zum constanten Gewicht, bei gewöhnlicher Temperatur, getrocknet, hatten aber alsdann eine etwas grünliche Färbung angenommen. Die Verbindung ist in concentrirter Salzsäure schwer löslich, löst sich jedoch in verdünnter Salzsäure, Wasser und Alkohol mit grüner Farbe. Es ist jedenfalls derselbe Körper, den Weselsky als salzsaures Hydrodiazoresorufin, $C_{36}H_{18}N_4O_9 . H_{12} + 3HCl$, beschrieben hat, dem aber, wie aus unseren Analysen sowie denjenigen seiner Zersetzungsprodukte hervorgeht, eine andere Zusammensetzung zukommt. Wie Weselsky beobachtete, nimmt die Substanz beim Liegen an der Luft die Farbe und den Kupferglanz des sublimirten Indigos an und wird durch oxydirende Mittel schnell in Azoresorufin verwandelt. Die Umwandlung in den indigoähnlichen Körper ist aber nicht einzig, wie Weselsky es annimmt, einem Verlust an Salzsäure, sondern gleichzeitig einem Verlust an Krystallwasser, dessen die Verbindung 4 Moleküle enthält, zuzuschreiben. Versuche, das Krystallwasser direkt zu bestimmen, scheiterten, da bei 100°, selbst im Wasserstoffstrome, völlige Zersetzung eintritt; seine Anwesenheit ergiebt sich aus den Zersetzungsprodukten und der Elementaranalyse, die zu der Formel

$$C_{48}H_{46}N_4O_{13} + 4HCl + 4H_2O$$

führte.

1) 0.2919 g Substanz gaben 0.5540 g Kohlensäure und 0.1445 g Wasser.

2) 0.3576 g Substanz gaben 0.19202 g Chlorsilber.

3) 0.2866 g Substanz gaben 0.15392 g Chlorsilber.

	Berechnet für $C_{48}H_{46}N_4O_{13}.4HCl+4H_2O$	Gefunden I.	II.	III.	
C	52.17	51.75	—	—	pCt.
H	5.28	5.49	—	—	»
Cl	12.86	—	13.28	13.28	»

Wird diese Substanz schnell auf dem Wasserbade getrocknet, so bildet sie erst ein hellgrünes, dann blaues Pulver, das sich in warmem Alkohol und Aceton, die mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert sind, zu einer indigoblauen Flüssigkeit auflöst, aus der nach dem Erkalten mehrere Millimeter lange, prächtige Krystalle anschiessen, die in ihrem Aeussern ganz dem Kaliumpermanganat gleichen. Einmal gebildet, lösen sich die Krystalle nur schwierig wieder in Alkohol auf; sie unterscheiden sich von der vorhergehenden Verbindung durch einen Mindergehalt an Salzsäure und Mangel an Krystallwasser. Wir haben bei verschiedenen Bereitungsweisen, das eine Mal aus Alkohol, das andere Mal aus Aceton krystallisiren lassend, zwei Salze verschiedenen Salzsäuregehaltes, aber von gleichem Aeusseren erhalten.

a) Die aus alkoholischer Lösung gewonnenen und über Schwefelsäure getrockneten Krystalle entsprachen der Formel:

$$C_{48}H_{46}N_4O_{13} + 3HCl.$$

1) 0.1749 g Substanz gaben 0.3795 g Kohlensäure und 0.0822 g Wasser.

2) 0.1888 g Substanz gaben 0.08152 g Chlorsilber.

	Berechnet für $C_{48}H_{46}N_4O_{13} + 3HCl$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	57.86	57.70	—	pCt.
H	4.92	5.09	—	»
Cl	10.69	—	10.67	»

b) Die aus Aceton gewonnenen und über Schwefelsäure getrockneten Krystalle entsprachen der Zusammensetzung:

$$C_{48}H_{46}N_4O_{13} + HCl.$$

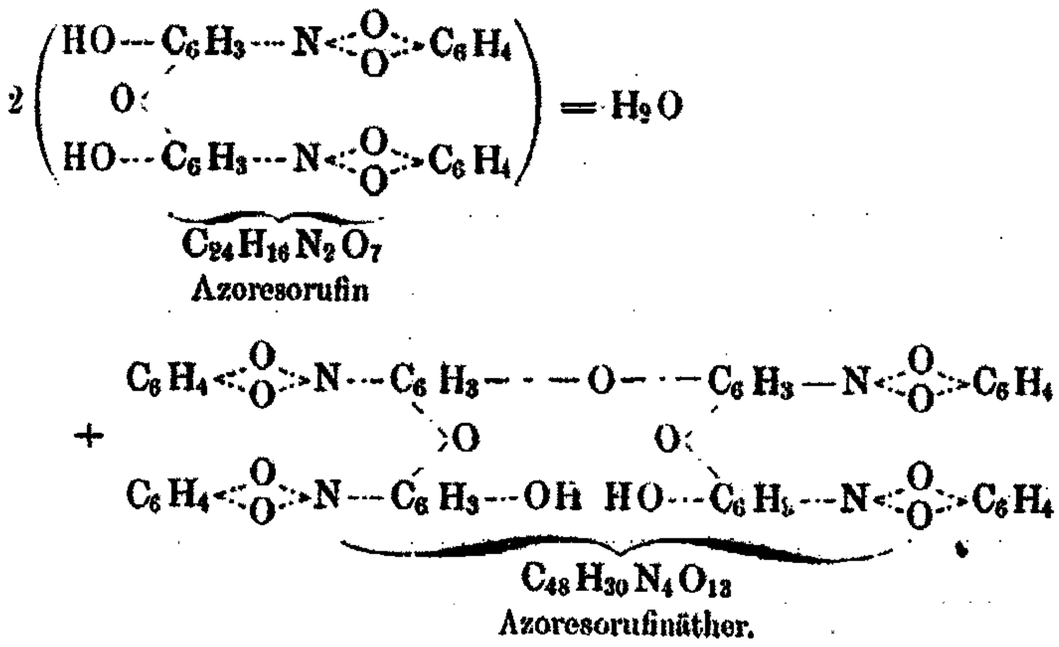
1) 0.1472 g Substanz gaben 0.3400 g Kohlensäure und 0.0695 g Wasser.

2) 0.2127 g Substanz gaben 0.03232 g Chlorsilber.

	Berechnet für $C_{48}H_{46}N_4O_{13} + HCl$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	62.43	62.99	—	pCt.
H	5.09	5.24	—	»
Cl	3.84	—	3.75	»

In diese scheinbar complicirten Formeln lässt sich dennoch leicht ein Einblick gewinnen und die Entstehung der beschriebenen Verbindungen in ungezwungener Weise sich erklären: Wie durch den Austritt der Elemente eines Moleküles Wasser aus 2 Molekülen Azoresorcin unter dem Einflusse der concentrirten Schwefelsäure Azoresorufin entsteht, so wiederholt sich derselbe Process zwischen 2 Molekülen des letzteren, denen das Zinnchlorür in concentrirter Salzsäurelösung, abermals 1 Molekül Wasser entzieht und so einen Azoresorufinäther

$C_{48}H_{30}N_4O_{13}$ bildet, welchen wir als Muttersubstanz obiger Verbindungen zu betrachten haben:



$C_{24}H_{16}N_2O_7$
Azoresorufin

$C_{48}H_{30}N_4O_{13}$
Azoresorufinäther.

Zahlreiche Analogien sowohl organischer als auch unorganischer Verbindungen liegen vor; als die hier am passendsten zu erwähnende erinnern wir an die Resorcinäther von Barth und Weidel, die zu einander genau in demselben Verhältnisse stehen wie die Derivate des Azoresorcins:

$C_6H_4(OH)_2$ Resorcin,	$O.(C_6H_4.OH)_2$ Diresorcinäther,	$O_3.\{(C_6H_4)_4.(OH)_2\}$ Tetraresorcinäther,
$C_{12}H_7NO_2(OH)_2$ Azoresorcin,	$O.(C_{12}H_7NO_2.OH)_2$ Azoresorufin,	$O_3.\{(C_{12}H_7NO_2)_4.(OH)_2\}$ Azoresorufinäther.

1 Molekül Azoresorufinäther fixirt alsdann 16 Atome Wasserstoff, wahrscheinlich in der Art, dass je ein Benzolrest 2 Atome Wasserstoff bindet: es entsteht der Hydroazoresorufinäther von der Zusammensetzung $C_{48}H_{46}N_4O_{13} = C_{48}H_{30}N_4O_{13}.H_{16}$, dessen vier dreiwerthig gesättigte Stickstoffatome sich mit Salzsäure zu dem zuerst anschiessenden Tetrachlorhydrat verbinden, welches, der Luft ausgesetzt, schon bei gewöhnlicher Temperatur sein Krystallwasser und theilweise seine Salzsäure verliert. Die analysirten Salze entsprechen daher, wenn wir in den Formeln den Azoresorufinäther zu Grunde legen, den Zusammensetzungen:

$$C_{48}H_{30}N_4O_{13}.H_{16}.4HCl + 4H_2O,$$
$$C_{48}H_{30}N_4O_{13}.H_{16}.3HCl,$$
$$C_{48}H_{30}N_4O_{13}.H_{16}.HCl.$$

Hydratisirende Agentien, wie z. B. verdünnte Alkalien, verwandeln den Hydroazoresorufinäther, beim Stehen an der Luft, zuerst in Azoresorufin, dann in Azoresorcin.

Tetrahydroazoresorufin, $C_{24}H_{16}N_2O_7 . H_4$.

Eine weniger eingreifende Reaktion vollzieht sich, wenn man den aus einem Gemisch von Zink und Salzsäure sich entwickelnden Wasserstoff auf Azoresorcin einwirken lässt. — Wird Azoresorcin mit Zink und concentrirter Salzsäure erwärmt, so entsteht erst eine violette, dann blau werdende Lösung, aus der nach dem Filtriren und Erkalten dunkelblaue Krystalle von lebhaftem Kupferglanz anschiessen; dieselben werden durch Umkrystallisiren aus mit Salzsäure angesäuertem Alkohol gereinigt. Beim Erhitzen auf 100° verwandeln sie sich in Azoresorufin. Werden sie mit Zinn und Salzsäure erwärmt, so geben sie die farblosen, glänzenden Krystalle des Hydroazoresorufintetrachlorhydrats. Die Substanz ist als Dichlorhydrat eines Tetrahydroazoresorufins, $C_{24}H_{20}N_2O_7 . 2HCl$, aufzufassen.

1) 0.2566 g Substanz gaben 0.5241 g Kohlensäure und 0.1102 g Wasser.

2) 0.1273 g Substanz gaben 0.06922 g Chlorsilber.

	Berechnet für $C_{28}H_{20}N_2O_7 . 2HCl$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	55.27	55.70	—	pCt.
H	4.22	4.77	—	»
Cl	13.62	—	13.45	»

Unter diesen Verhältnissen fixirt 1 Molekül Azoresorufin demnach nur 4 Atome Wasserstoff und nicht wie mit Zinn und Salzsäure deren 8. — Das Tetrahydroazoresorufin bildet sich auch, wenn man in eine ammoniakalische Lösung von Azoresorufin Schwefelwasserstoff einleitet, von einem sich ausscheidenden braunen Niederschlag abfiltrirt und mit Salzsäure übersättigt; es entsteht eine grüne Lösung, aus welcher die Krystalle des Dichlorhydrates anschiessen.

Am energischsten scheint Natriumamalgam auf Azoresorcin und Azoresorufin zu wirken; wir haben aber, wegen der ausserordentlichen Unbeständigkeit der hier entstehenden Leukoverbindungen dieselben noch nicht fassen können. Versetzt man eine alkalische Lösung von Azoresorcin oder Azoresorufin mit Natriumamalgam, so wird die Flüssigkeit bald farblos, sobald sie aber mit dem Sauerstoff der Luft in Berührung kommt, färbt sie sich violett, schneller noch als wie Indigoweiss sich an der Luft färbt. Man kann den Farbwechsel, was Schnelligkeit anbetrifft, mit demjenigen zwischen Stickoxyd und Sauerstoff vergleichen.

Dibromazoresorcinbromhydrat, $C_{12}H_7Br_2NO_4 . HBr$.

Azoresorcin wird in Natronlauge gelöst und, ohne zu erwärmen, so lange Brom hinzugefügt, bis die Flüssigkeit danach riecht und sich ein brauner Niederschlag bildet; derselbe wird auf einem Filter ge-

sammelt, mit Wasser ausgewaschen und der Rückstand in heissem Alkohol gelöst. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wird der Rückstand nochmals mit Wasser gewaschen, darauf wieder in Alkohol gelöst, nach dessen Verjagen das Bromderivat als cantharidengrüne, glänzende Masse zurückbleibt, die sich in Alkohol zu einer königsblauen, braunroth fluorescirenden Flüssigkeit löst. Concentrirte Schwefelsäure nimmt die Verbindung in der Kälte mit violetter Farbe auf, beim Erhitzen wird sie blau und giesst man dann in Wasser, so scheidet sich ein Bromderivat des Azoresorufins aus. Auch hier liegt ein Bromhydrat vor, da Silbernitrat schon in der Kälte Bromsilber ausfällt.

Die Analysen der bei 100° getrockneten Substanz haben nicht sehr befriedigende Zahlen ergeben, es lässt sich aber kaum eine andere Formel als die eines Dibrombromhydrates, $C_{12}H_7Br_2NO_4 . HBr$, berechnen.

1) 0.2356 g Substanz gaben 0.2539 g Kohlensäure und 0.0531 g Wasser.

2) 0.1780 g Substanz gaben 0.1929 g Kohlensäure und 0.0467 g Wasser.

3) 0.2475 g Substanz in Salmiak verwandelt, erforderten 5.5 ccm $^1/_{10}$ Silbernitrat.

4) 0.1902 g Substanz in Salmiak verwandelt, erforderten 4.2 ccm $^1/_{10}$ Silbernitrat.

5) 0.1104 g Substanz gaben 0.13722 g Bromsilber.

6) 0.2542 g Substanz gaben 0.31922 g Bromsilber.

	Berechnet für $C_{12}H_7Br_2NO_4 . HBr$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
C	30.63	29.39	29.55	—	—	—	—	pCt.
H	1.70	2.5	2.9	—	—	—	—	»
N	2.98	—	·	3.11	3.09	—	—	»
Br	51.06	—	—	—	—	52.80	53.4	»

Hexabromazoresorufinbromhydrat[1]), $C_{24}H_{10}Br_6N_2O_7 . HBr$.

Wird in gleicher Weise wie das vorhergehende Derivat gewonnen: Man versetzt eine alkalische Lösung von Azoresorufin so lange mit Brom, bis die Flüssigkeit danach riecht und sich ein brauner Niederschlag bildet; hier thut man gut, etwas zu erwärmen. Reinigung wie beim Vorhergehenden. Das Produkt bildet eine rothe, amorphe Masse, die sich in Alkohol zu einer violetten, prachtvoll blutroth fluorescirenden Flüssigkeit löst. Bei 100° scheint es sich theilweise zu zersetzen.

[1]) Es wird dieses dasselbe Produkt sein, von welchem die B. Anilin- und Sodafabrik im Jahre 1882 auf der Bayr. Landesausstellung in Nürnberg, sowie Bindschedler & Busch im Jahre 1883 in Zürich auf der Schweizer Landesausstellung Lösungen mit der Bezeichnung Bromdiazoresorufin ausstellten.

Die Analysen führen zu einem Hexabromazoresorufin-Brombydrat: $C_{24}H_{10}Br_6N_2O_8 . HBr$.

1) 0.3844 g Substanz gaben 0.4066 g Kohlensäure und 0.0707 g Wasser.

2) 0.3261 g Substanz gaben 0.0525 g Wasser.

3) 0.3238 g Substanz in Salmiak verwandelt, erforderten 6.7 ccm $^1/_{10}$ Silbernitrat.

4) 0.2200 g Substanz in Salmiak verwandelt, erforderten 4.4 ccm Silbernitrat.

5) 0.3377 g Substanz gaben 0.43692 g Bromsilber.

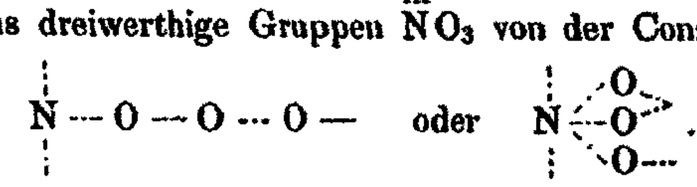
6) 0.1635 g » » 0.21324 g »

	Berechnet für $C_{24}H_{10}Br_6N_2O_7 . HBr$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
C	28.82	28.86	—	—	—	—	—	pCt.
H	1.1	2.04	1.79	—	—	—	—	»
N	2.8	—	—	2.89	2.8	—	—	»
Br	56.05	—	—	—	—	55.05	55.49	»

Trinitroazoresorcin, $C_{12}H_6(NO_2)_3NO_4$.

Azoresorcin und Azoresorufin zeichnen sich, nach Weselsky, noch besonders dadurch aus, dass sie beim Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure leicht in Tetraazoverbindungen übergehen. Auch diese Beobachtung haben wir nicht bestätigen können. Salpetersäure greift die eine wie die andere Substanz so energisch an, dass es eines glücklichen Wurfes bedarf um nicht als Reaktionsprodukt Oxalsäure oder Styphninsäure zu bekommen. Viel Zeit und viel Material hat es uns gekostet, bis wir die von Weselsky beschriebenen Verbindungen erhielten und alsdann nachweisen konnten, dass nicht Tetraazoverbindungen, sondern Nitroderivate die Einwirkungsprodukte von Salpetersäure auf Azoresorcin und Azoresorufin sind.

Ehe wir zur Beschreibung dieser Nitroderivate übergehen, sehen wir uns veranlasst mit wenigen Worten etwas näher auf die von Weselsky als Tetraazoverbindungen geschilderten Körper einzugehen. Um eine Constitutionsformel derselben geben zu können, war Weselsky gezwungen sie als Nitrate der Tetraazoverbindungen aufzufassen, und in diesen Nitraten nicht Salpetersäure, in welcher der Wasserstoff durch ein anderes Radikal vertreten ist, anzunehmen, sondern sechs dreiwerthige Gruppen $\overset{III}{N}O_3$ von der Constitution[1]):



[1]) Ann. Chem. Pharm. 162, 282.

Derartige Annahmen sind nicht haltbar und in der That, was Weselsky als salpetersaures Tetraazoresorcin,

$$C_{36}H_{12}N_{14}O_{30} = C_{36}H_{12}N_8\overset{IV}{O}_{12}.6NO_3,$$

beschreibt, müssen wir als Trinitroazoresorcin, $C_{12}H_6(NO_2)_3NO_4$, ansprechen, sowie sein salpetersaures Tetraazoresorufin, $C_{36}H_6N_{14}O_{27} + 11H_2O = C_{36}H_6N_8O_9 + 6NO_3 + 11H_2O$, als Hexanitroazoresorufin, $C_{24}H_{10}(NO_2)_6N_2O_7$.

Wir arbeiteten folgendermaassen: In einem geräumigen Kolben erwärmt man vorsichtig, auf einer kleinen Flamme, 4 g reines Azoresorcin mit 40 g Salpersäure von 1.37 spec. Gewicht. Sobald eine lebhafte Entwickelung von Untersalpetersäure eintritt, wird von der Flamme entfernt, und das Gemisch so lange sich selbst überlassen, bis ein Tropfen der dunkelcarmoisinrothen Flüssigkeit mit Ammoniak eine braune Färbung hervorruft (blaue oder violette Färbung würde noch unzersetztes Azoresorcin anzeigen). Dann wird durch vorher mit Salpetersäure gut gewaschene Glaswolle filtrirt und das Filtrat in Eiswasser gestellt; es scheiden sich kleine cantharidengrüne, prachtvoll glänzende Krystalle aus, die nach dem Auswaschen mit verdünnter Salpetersäure über Schwefelsäure getrocknet werden. Die Mutterlauge hält noch ziemlich viel Substanz in Lösung, aus der man sie theilweise durch Wasserzusatz fällen kann. Arbeitet man mit reinem Material, trägt man Sorge, dass alles Resorcin nitrirt ist, ohne indessen eine tiefergehende Reaktion herbeiführen, und wird mit Vorsicht filtrirt, so ist ein Umkrystallisiren aus Salpetersäure, wie Weselsky es empfiehlt, nicht nöthig; man vermeidet auf diese Weise beträchtlichen Substanzverlust.

Die Analyse führt zweifellos zu einem Trinitroazoresorcin:

$$C_{12}H_6(NO_2)_3NO_4.$$

Die bei 100° getrocknete Substanz gab:

1) 0.1814 g Substanz gaben 0.2604 g Kohlensäure und 0.0383 g Wasser.

2) 0.1796 g Substanz gaben 25.7 ccm Stickstoff bei 18° und 724 mm Druck.

$C_{12}H_6(NO_2)_3NO_4$ verlangt		Gefunden
C	39.34	39.15 pCt.
H	1.36	2.3 »
N	15.3	15.7 »

Das Trinitroazoresorcin löst sich in Wasser, Aether und besonders in Alkohol mit schön indigblauer Farbe; Alkalien rufen eine braune Färbung und Zersetzung der Lösung hervor. Auch die alkoholische Lösung zersetzt sich allmählich in der Kälte, schnell in der Wärme. Auf Platinblech erhitzt, verpufft es.

Hexanitroazoresorufin, $C_{24}H_{10}(NO_2)_6N_2O_7$.

Wird aus Azoresorufin genau, wie die vorhergehende Verbindung bereitet, nur ist die Reaktion heftiger und giebt noch leichter Styphninsäure und Oxalsäure. Die Substanz bildet feine, cantharidengrün glänzende Nadeln, die sich in Wasser, Alkohol und Aether purpurfarben lösen. Bis auf 100° erhitzt verlieren sie ihren Glanz und färben sich dunkelroth; auf Platinblech erhitzt verpuffen sie.

Leider stand uns bislang nur sehr wenig völlig reine Substanz zur Verfügung und, da eine Verbrennung ausserdem noch missglückte, so können wir nur mit einer Stickstoffbestimmung beweisen, dass ein Hexanitroazoresorufin vorliegt:

0.1140 g Substanz gaben 16.6 ccm Stickstoff bei 19° und 718.6 mm.

Ber. für $C_{24}H_{10}(NO_2)_6N_2O_7$		Gefunden
N	15.65	15.79 pCt.

Die Verbindung verhält sich demnach zum Trinitroazoresorcin genau so wie das Azoresorcin zum Azoresorufin.

$$\underset{\text{Trinitroazoresorcin}}{C_{12}H_4(NO_2)_3NO_2(OH)_2} = H_2O + O\,.\,\underset{\text{Hexanitroazoresorufin.}}{\}C_{12}H_4(NO_2)_3NO_2\,.\,OH\}_2}$$

Durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf seine sogenannten Tetraazoverbindungen erhielt Weselsky Körper, die er als salpetersaures Dihydrotetraazoresorcin salzsaures Hydroamidotetraazoresorufin und Hydroimidotetraazoresorufin bezeichnet. Wir haben unter anderen auch diese Verbindungen dargestellt, müssen aber aus Zeit- und Materialmangel vorläufig darauf verzichten, sie näher zu besprechen. Nach den von uns gewonnenen Resultaten ist es zweifellos, dass diese Körper sich als Amidoazoresorcin, Amidoazoresorufin und als Amidoderivate des Hydroazoresorufinäthers zu erkennen geben werden. Wir setzen die Untersuchung fort und hoffen in nicht zu ferner Zeit eine ergänzende Mittheilung machen zu können.

Lausanne, im August 1884.

438. Heinrich Brunner und Charles Kraemer: Ueber Amidophenolsulfonsäuren und ihre Beziehungen zu den Liebermann'schen Farbstoffen.

(Eingegangen am 13. August.)

I. Bildung von *p*-Amidophenolsulfonsäure und Azoresorufin.

Wird Nitrobenzol mit Resorcin und concentrirter Schwefelsäure auf 160—170° erwärmt, so bildet sich, wie in vorhergehender Mittheilung ausgeführt wurde, Azoresorufin; wird dasselbe aus dem durch Lösen in Alkohol gereinigten Natronsalz nach oben angegebener Weise abgeschieden, so fallen gleichzeitig mit ihm weisse, atlasglänzende Nadeln aus. Um dieselben vom Farbstoff zu trennen, wird der Gesammtniederschlag durch Erwärmen in Ammoniak gelöst und noch heiss mit Salzsäure ausgefällt; es scheidet sich das Azoresorufin fast völlig ab und aus dem Filtrat krystallisiren nach dem Erkalten abermals die weissen, glänzenden Nadeln aus, die nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser aus heissem Wasser umkrystallisirt werden. Verhalten und Analysen der bei 100° getrockneten Substanz liessen sie als Paraamidophenolsulfonsäure erkennen:

1) 0.2354 g Substanz gaben 0.3330 g Kohlensäure und 0.1040 g Wasser.

2) 0.2401 g Substanz gaben 0.3351 g Kohlensäure und 0.0985 g Wasser.

3) 0.2365 g Substanz, in Salmiak verwandelt, erforderten 12.1 ccm $^1/_{10}$ Silbernitrat.

4) 0.1278 g Substanz gaben 8.9 ccm Stickstoff bei 17.5° und 717.4 mm Druck.

5) 0.2893 g Substanz gaben 0.35039 g Baryumsulfat.

6) 0.1845 g Substanz gaben 0.22659 g Baryumsulfat.

	Berechnet für $C_6H_3(\underset{1}{OH})N\underset{4}{N_2}.SO_2OH$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
C	38.09	38.58	38.06	—	—	—	—	pCt.
H	3.7	4.9	4.5	—	—	—	—	»
N	7.4	—	—	7.16	7.59	—	—	»
S	16.93	—	—	—	—	16.63	16.86	»

In Wasser und Alkohol lösen sich die Krystalle in der Kälte schwer, leichter beim Erhitzen auf. Ihre Lösung reducirt in der Kälte ammoniakalische Silbernitratlösung, färbt sich mit Eisenchlorid violett und wird nicht durch Bleiacetat gefällt. Der Luft ausgesetzt bräunen sich die Krystalle. Zur weiteren Bestätigung haben wir die Säure mit der nach Post[1]) aus Paraamidophenol dargestellten Sulfonsäure ver-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 205, 49.

glichen und in jeder Beziehung völlige Uebereinstimmung mit der aus Nitrobenzol gewonnenen Säure gefunden.

Wie entstehen nun in diesem Falle die *p*-Amidophenolsulfonsäure und das Azoresorufin? Nitrobenzol allein mit concentrirter und auch mit rauchender Schwefelsäure erhitzt, giebt die *p*-Amidophenolsulfonsäure nicht; es ist daher unzweifelhaft, dass ihre Bildung mit derjenigen des Azoresorufins in engem Zusammenhange steht, wie es aus folgender Betrachtungsweise erhellen könnte. Soweit unsere Untersuchungen es zeigten, entstehen die Liebermann'schen Farbstoffe aus Nitrosophenolen in der Weise, dass der Sauerstoff einer Nitrosogruppe mit zwei Hydroxylwasserstoffatomen eines mehrwerthigen, oder zweier ein- oder mehrwerthigen Phenolmoleküle als Wasser austritt, sodass diese Farbstoffe die Gruppen $C_6 \cdots N \langle^{O}_{O} \rangle C_6$ oder $C_6 \cdots N \langle^{O \cdots C_6}_{O \cdots C_6}$ enthalten. Da nun Azoresorcin aus Nitrosoresorcin und Resorcin entsteht,

$$\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\!\!>C_6H_3N{:::}\boxed{O} + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\!\!>C_6H_4 = H_2O + \underbrace{\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\!\!>C_6H_3N\langle^{O}_{O}\rangle C_6H_4}_{\text{Azoresorcin}},$$

so muss zwischen Nitrobenzol und Resorcin beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure der Process in dem Sinne verlaufen, dass durch Atomwanderung das Nitrobenzol zunächst einestheils in *p*-Nitrosophenol, anderntheils in das zweiwerthige Radikal $\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\!\!>C_6H_3N{:::}$ umgewandelt wird:

$$2\,C_6H_5N\langle^{O}_{O} = C_6H_4(\overset{1}{O}H)\overset{4}{N}O + \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\!\!>C_6H_3N{:::}.$$

Es entwickelt sich bei der Reaktion stets schweflige Säure, welche Veranlassung zur Entstehung von nascirendem Wasserstoff giebt. Der Sauerstoff der Nitrosogruppe bildet mit zwei Hydroxylwasserstoffatomen eines Moleküls Resorcin Wasser, die entstandene Atomgruppe $C_6H_4(\overset{1}{O}H)\overset{4}{N}{:::}$ verbindet sich mit einem Molekül Wasserstoff zu *p*-Amidophenol, während das zweiwerthige Radikal $\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\!\!>C_6H_3 \cdots N{:::}$ im Ausscheidungsmomente mit dem Rest $\begin{matrix} \cdots O \\ \cdots O \end{matrix}\!\!>C_6H_4$ des Resorcins zu Azoresorcin zusammentritt:

$$\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\!\!>C_6H_3N{:::} + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\!\!>C_6H_4 \;\; C_6H_4(OH)N{:::}\boxed{O} \rightarrow + H_2 \;\; = \;\; H_2O + \underbrace{\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\!\!>C_6H_3N\langle^{O}_{O}\rangle C_6H_4}_{\text{Azoresorcin.}} + \underbrace{C_6H_4(\overset{1}{O}H)\overset{4}{N}H_2}_{p\text{-Amidophenol.}}$$

Selbstverständlich bildet dann die Schwefelsäure mit dem *p*-Amidophenol die Sulfonsäure und verwandelt das Azoresorcin durch Wasserentziehung in Azoresorufin.

Um einen weiteren Einblick in die Natur dieser Phenolfarbstoffe zu gewinnen, liessen wir, wie es noch an anderen Orten angeführt werden wird, Homologe des Nitrobenzols und die drei isomeren Nitrophenole auf Resorcin und concentrirte Schwefelsäure einwirken. Es entstand nun bei Einwirkung von *p*-Nitrotoluol auf Resorcin nicht, wie man hätte vermuthen können, Amidokresolsulfonsäure, sondern ein Dimethyläther des Azoresorufins und ebenfalls Paraamidophenolsulfonsäure, eine Reaktion, welche obige Erklärung wesentlich unterstützt. Wir können uns nicht verhehlen, dass die Umwandlung der am Benzolkern haftenden Aethylgruppen in Methoxylgruppen bei der Bildung des Azoresorufindimethyläthers auffallend ist, um so mehr, als bei der Amidophenolsulfonsäure eine Abspaltung des Aethyls erfolgt. Da aber die aus *p*-Nitrotoluol entstehende Paraamidophenolsulfonsäure sowie das Verhalten des Nitrobenzols beweisen, dass ein Sauerstoffatom der Nitrogruppe sich dem Stickstoff gegenüber in die Parastellung begiebt und, wie bei Gelegenheit gezeigt werden wird, die Analysen entschieden ein dimethylirtes Azoresorufin ergeben, so müssen wir an der Bildung eines Dimethyläthers festhalten und diejenige eines isomeren Dimethylazoresorufins ausschliessen. Sodann gaben weder Ortho- noch Meta-, sondern nur Paranitrophenol mit Resorcin einen dem Azoresorufin ähnlichen Farbstoff, und gleichfalls entstand als Nebenprodukt *p*-Amidophenolsulfonsäure. Hydrochinon und Brenzkatechin bilden weder mit Nitrobenzol noch mit salpetriger Säure Farbstoffe, wohl aber geben sie ebenfalls Amidophenolsulfonsäuren, über deren Natur wir später berichten werden.

So weit wir es haben verfolgen können, geht ferner aus unseren Untersuchungen hervor, dass nur Mononitroso- nicht aber Dinitrosophenole Farbstoffe bilden können. Während Mononitrosoresorcin und das von dem Einen von uns zuerst dargestellte Mononitrosoorcin mit Resorcin und Orcin beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure sofort Farbkörper geben, reagiren das nach Fritz[1]) bereitete Dinitrosoresorcin und das nach Stenhouse[2]) gewonnene Dinitrosoorcin mit Resorcin und Orcin nicht unter Farbstoffbildung. Dieses negative Resultat dürfte einen weiteren Beweis für die von uns ausgesprochene Ansicht über die Constitution dieser Phenolfarbstoffe liefern: dass dieselben nämlich die dreiwerthige Atomgruppe $\cdots N \equiv O \equiv$, mit zwei oder drei Benzolkernen in Verbindung enthalten und nicht zwei Atome Stickstoff auf 12 oder 18 Atome Kohlenstoff.

---

[1]) Diese Berichte VIII, 631.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 188, 353.

2. Paraamidophenolsulfonsäure und Phenolfarbstoff.

Als wir die genannte Säure einer trockenen Destillation unterwarfen (es genügt, sie in einem Probirglase zu erhitzen), machten wir die auffallende Beobachtung, dass sich ein dunkelviolettes Sublimat bildete, das mit Alkalien dieselbe königsblaue Lösung giebt, wie Liebermann's Phenolfarbstoff, $C_{18}H_{15}NO_3$. Die Ausbeute ist so gering, dass wir bislang noch keine Analyse davon machen konnten; die Eigenschaften des Sublimats sind jedoch denjenigen des genannten Farbstoffes so ähnlich, dass kaum ein Zweifel über ihre Identität walten kann und die Reaktion wohl in folgendem Sinne verlaufen wird:

$$3\,C_6H_3(OH)NH_2.SO_2OH = 3\,SO_3 + 2\,NH_3 + C_{18}H_{15}NO_3.$$

p-Amidophenolsulfonsäure. Phenolfarbstoff.

Da der Phenolfarbstoff aus Paranitrosophenol entsteht, so war es von Interesse, die Ortho- und Metaamidophenolsulfonsäuren auf dasselbe Verhalten wie die Parasäure zu prüfen. Wir haben beide Säuren dargestellt und der trockenen Destillation unterworfen, jedoch keine Spur von Farbstoff erhalten können, so dass nur die Parasäure ihn liefert.

3. (*α*-)Amidoresorcinsulfonsäure und Azoresorcin.

War obige Betrachtung richtig, so musste die entsprechende Amidoresorcinsulfonsäure bei der trockenen Destillation Azoresorcin oder Azoresorufin geben; der Versuch hat die Vermuthung bestätigt. Als Ausgangsmaterial diente das gelbe, nicht flüchtige, bei 115° schmelzende Nitroresorcin, dem nach Weselsky und Benedikt[1]) die unsymmetrische Constitution 1, 3, 4 zukommt. Wir hatten dasselbe zunächst mit Zinn und Salzsäure in Amidoresorcin übergeführt und bereits durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure die Sulfonsäure dargestellt, als Hazura[2]) die gleiche Substanz beschrieb; wir müssen aber einen von uns beobachteten Unterschied anführen: nach Hazura krystallisirt die Säure in röthlichen, prismatischen Krystallen, die unsrige jedoch in grünlich schillernden Blättchen. Wir werden festzustellen suchen, ob die beiden Säuren nicht verschieden sind.

Erhitzt man die nach unserer Bereitungsweise gewonnene (*α*-)Amidoresorcinsulfonsäure im Glasrohr, so entsteht ebenfalls ein dunkelviolettes Sublimat, das je nach dem angewandten Hitzegrad mit Alkalien entweder die für Azoresorcin oder die für Azoresorufin so sehr charakteristische Färbung und Fluorescenz giebt, so dass unzweifelhaft jene Verbindungen aus der (*α*-)Amidoresorcinsulfonsäure in derselben

[1]) Diese Berichte XIV, 531.
[2]) Diese Berichte XVI, 2516.

Weise entstehen, wie der Phenolfarbstoff aus *p*-Amidophenolsulfonsäure:

$$2C_6H_2(\overset{1}{O}H)_2\overset{3}{}.\overset{4}{N}H_2.SO_2OH = 2SO_3 + NH_3 + H_2 + C_{12}H_9NO_4$$

(*a*-)Amidoresorcinsulfonsäure — Azoresorcin

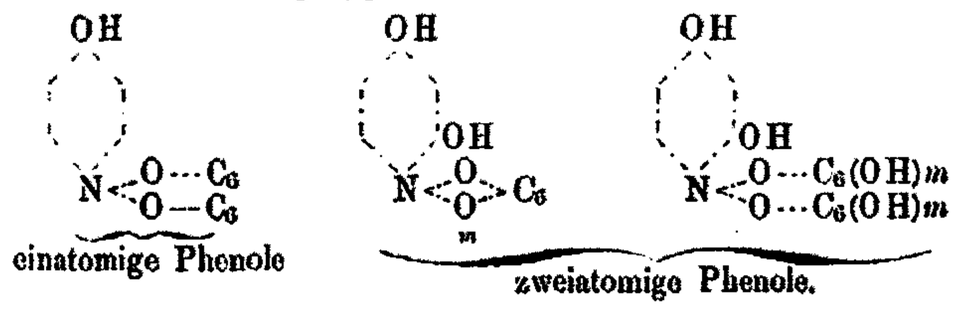
$$4C_6H_2(OH)_2.NH_2.SO_2OH$$
$$= 4\,SO_3 + 2NH_3 + 2H_2 + H_2O + C_{24}H_{16}N_2O_7$$

Azoresorufin.

(*v*-)Amidoresorcinsulfonsäure.

Eine Amidoresorcinsulfonsäure, in welcher das Stickstoffatom mit einem der Hydroxyle nicht in der Parastellung sich befindet, musste, nach den gemachten Erfahrungen, bei der trockenen Destillation keinen Farbstoff geben. Auch diese Anschauung hat das Experiment bestätigt. Das rothe, flüchtige Nitroresorcin, dem Weselsky und Benedict die benachbarte Constitution 1, 2, 3 zuschreiben, wurde zuerst amidirt, dann mit rauchender Schwefelsäure erhitzt und in Wasser gegossen. Die Sulfonsäure scheidet sich in Form feiner Nadeln ab, die, aus heissem Wasser umkrystallisirt, in farblosen Prismen anschiessen. Ihre Lösung reducirt in der Kälte ammoniakalische Silbernitratlösung. Bei der trockenen Destillation bildet sich kein Farbstoff.

Ueberblicken wir die gewonnenen Resultate, so dürfen wir weitere Betrachtungen über die Liebermann'schen Farbstoffe anstellen. Aus den Umständen: 1) dass nur Paranitrophenol, Paraamidophenolsulfonsäure und Paraamidoresorcinsulfonsäure (sowie auch Paranitrotoluol), nicht aber die entsprechenden Ortho- und Metaderivate Farbstoffe geben, 2) dass von den zweiatomigen Phenolen nur Resorcin, nicht aber Hydrochinon und Brenzcatechin die Farbkörper liefern, und 3) aus der von uns beobachteten Thatsache, dass Nitrosoresorcin und Nitrosoorcin beim Erwärmen mit Resorcin oder Orcin (in abwechselnder Weise) und concentrirter Schwefelsäure zinnoberroth fluorescirende Körper geben, nicht aber beim Erhitzen mit Hydrochinon und Brenzcatechin, geht hervor: dass in den Liebermann'schen Farbstoffen das Stickstoffatom zu einem Hydroxyl sich in der Parastellung befindet, und dass von den mehratomigen Phenolen nur solche, deren Hydroxyle in der Metastellung sind, dieselben bilden können. Es ergeben sich für die von uns untersuchten Phenolfarbstoffe folgende charakteristische Atomgruppen:



Von Wichtigkeit ist es unter Anderem, das Verhalten des reinen Nitrosohydrochinons, Nitrosobrenzcatechins und der verschiedenen Nitrosoresorcine zu prüfen, sowie die Verbindungen zu studiren, welche andere Nitrosokörper sowohl der aromatischen als auch der Fettreihe mit Phenolen eingehen[1]). Selbstverständlich sind die in diesen Zeilen entwickelten Ansichten nicht unumstössliche und bedürfen noch vielseitiger Prüfung und Entwicklung; sollten sie sich allgemein bestätigen, so würde sowohl die Liebermann'sche Reaktion als auch diejenige mit aromatischen Nitroderivaten, sowie das Verhalten der Amidophenolsulfonsäuren bei der trockenen Destillation ein einfaches Mittel bieten, um Stellungsfragen zu entscheiden.

Das von uns zu bearbeitende Gebiet liegt klar vor Augen. Es wird sich aber manchem Forscher im Verlaufe seiner Untersuchungen Gelegenheit bieten, die eine oder andere von uns beschriebene Reaktion anzuwenden und auf ihren Werth zu prüfen: bestätigt oder verworfen — werden wir jede Belehrung freudig begrüssen.

Lausanne, im August 1884.

---

439. Heinrich Brunner und Charles Kraemer: Ueber die Einwirkung von Brom-Königswasser auf organische Verbindungen.

(Eingegangen am 13. August.)

Wir haben dieses Studium, das auch auf unorganische Körper ausgedehnt wird, unternommen, um zu prüfen, ob in einem Gemisch von Bromwasserstoffsäure und Salpetersäure nicht den im Königswasser sich bildenden Nitrosyl- und Nitrylchlorür ähnliche Brom-Verbindungen entstehen und auf andere Substanzen einwirken. Irrthum vorbehalten, ist eine derartige Untersuchung noch nicht ausgeführt, und sind selbst die Versuche, welche mit reinem $NOBr_3$ und $NOBr$ angestellt wurden, wenig zahlreich und dürften sich auf

---

[1]) R. Meldola (Chem soc. 1881, I, 37) hat über die Farbstoffe veröffentlicht, welche durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Phenole entstehen, welche keine Methylgruppe enthalten; derselbe nimmt an, dass der Sauerstoff der Nitrosogruppe mit Wasserstoff aus dem Kern der Phenole als Wasser austritt.

die Arbeiten Lisenko's[1]) ($NOBr_3$ auf Mercaptan), de Koninck's[2]) ($NOBr$ auf Anilin) und Baeyer's[3]) ($NOBr$ auf Quecksilberdiphenyl) beschränken.

Je nachdem Brom-Königswasser auf Kohlenwasserstoffe, Amine, Phenole oder metallorganische Verbindungen einwirkt, ist sein Verhalten ein anderes; für heute wollen wir, im Anschluss an die vorhergehenden Mittheilungen, einige seiner farbstoffbildenden Reaktionen anführen.

Mit Anilin, Dimethylanilin, Diphenylamin, Phenol, Hydrochinon, Brenzkatechin und *a*-Naphtol haben wir mit Brom-Königswasser noch keine Farbstoffe erhalten können, wohl aber mit Resorcin und Orcin.

Resorcinfarbstoff, $C_{36}H_{25}BrN_2O_{10}$.

4 g Resorcin werden in ganz wenig Wasser gelöst, mit 30 ccm Bromwasserstoffsäure von 1.49 specifischem Gewicht und 10 ccm Salpetersäure von 1.39 specifischem Gewicht versetzt. Man erwärmt vorsichtig auf dem Wasserbade bis die Flüssigkeit sich schön violett färbt (stärkeres und längeres Erhitzen muss vermieden werden, die Reaktion wird zu heftig und es entstehen nur Harze) und giesst dann in Wasser. Es scheidet sich eine rothe Masse aus, die auf einem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und durch Lösen in Alkohol gereinigt wird. Nach dem Verdunsten des letzteren hinterbleibt die Substanz als eine cantharidengrünglänzende Masse, die sich in Alkohol mit rother Farbe auflöst und auf Zusatz von Alkalien eine blaue, braun fluorescirende Flüssigkeit bildet.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz:

0.2453 g Substanz gaben 0.5359 g Kohlensäure und 0.0865 g Wasser.

0.2388 g Substanz gaben 6.7 ccm Stickstoff bei 16° und 712.5 mm Druck.

0.2312 g Substanz gaben 0.06392 g Bromsilber.

Daraus leitet sich die Formel $C_{36}H_{25}BrN_2O_{10}$ ab.

	Berechnet	Gefunden
C	59.58	59.59 pCt.
H	3.44	3.91 »
N	3.86	3.06 »
Br	11.03	11.74 »

Demnach wäre der Farbstoff als Monobromderivat des Körpers $C_{36}H_{26}N_2O_{10}$ zu betrachten, dessen Entstehen sich in einfacher Weise erklären lässt.

---

[1]) Jahresberichte 1861, 589.

[2]) Diese Berichte II, 123.

[3]) Diese Berichte VII, 1638.

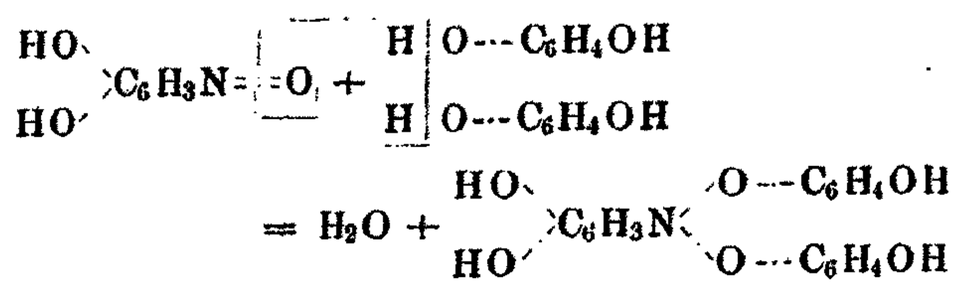
Wie vermuthet, wird in dem Brom-Königwasser NOBr entstehen, welches zunächst mit einem Theil des Resorcins Nitrosoresorcin bildet:

$$C_6H_4(OH)_2 + NOBr = HBr + C_6H_3(OH)_2NO.$$

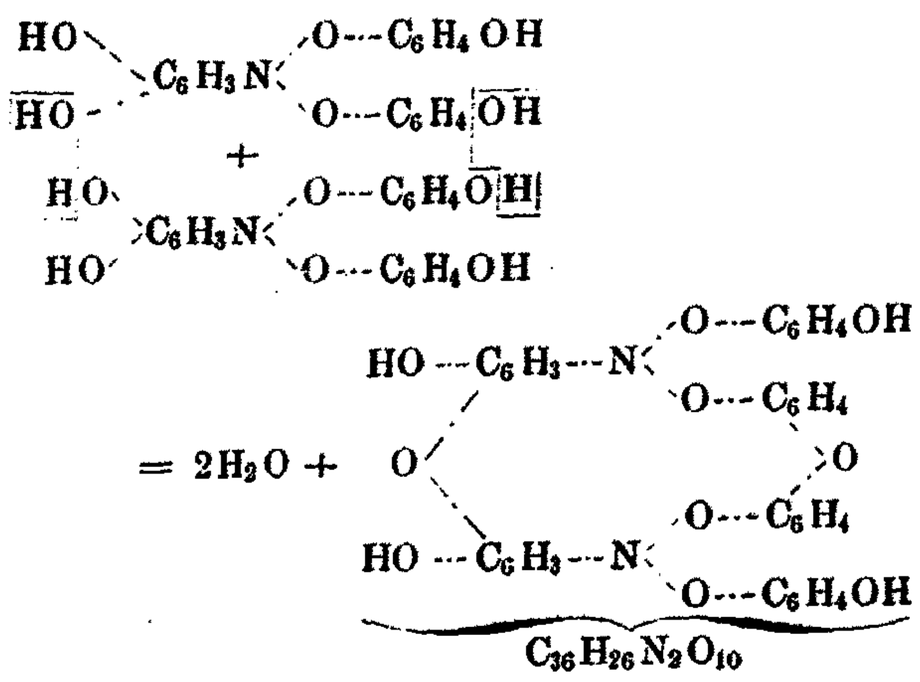
Zwei Moleküle Nitrosoresorcin treten sodann, unter Austritt von vier Molekülen Wasser, mit vier Molekülen Resorcin zu dem Körper $C_{36}H_{26}N_2O_{10}$ zusammen,

$$\underset{\text{Nitrosoresorcin}}{2C_6H_3(OH)_2NO} + \underset{\text{Resorcin}}{4C_6H_4(OH)_2} = 4H_2O + \underset{\text{Farbstoff}}{C_{36}H_{26}N_2O_{10}},$$

dessen Constitution eine ähnliche ist, wie wir sie für die Liebermann'schen Farbstoffe angegeben haben: Der Sauerstoff der Nitrosogruppe tritt mit den Wasserstoffatomen von Hydroxylen, welche zwei verschiedenen Molekülen Resorcin angehören, als Wasser aus und es vollzieht sich zunächst die Umsetzung:



Darauf vereinigen sich zwei Moleküle des letzteren Körpers zu der Verbindung $C_{36}H_{26}N_2O_{10}$, indem aus je zwei Gruppen $C_6H_3(OH)_2$ und $C_6H_4(OH)$ Wasser ausgeschieden wird, wie es der Fall bei der Bildung des Azoresorufins und der Resorcinäther ist.



Orcinfarbstoff.

Lässt man in derselben Weise Brom-Königswasser auf Orcin einwirken, so entsteht ein rother, amorpher, bromhaltiger Farbstoff, der

sich in Alkohol mit gelber Farbe löst. Alkalien geben eine kirschrothe, ziegelrothfluorescirende Flüssigkeit. Wir haben den Körper noch nicht genauer untersuchen können, werden aber, das Arbeitsgebiet uns vorbehaltend, bald darüber berichten.

Lausanne, im August 1884.

---

440. Charles Kraemer: Ueber Phenolfarbstoffe.

(Eingegangen am 13. August.)

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. H. Brunner habe ich die theils mit ihm in Gemeinschaft unternommene Untersuchung über die Azoresorcinfarbstoffe auf Homologe des Benzols, sowie auf andere Phenole ausgedehnt, und erlaube mir, die bis dato gewonnenen Resultate hier mitzutheilen.

Auffallend ist, dass Nitrobenzol, Weselsky's Reagens (salpetrigsäurehaltige Salpetersäure) und Liebermann's Reagens (Nitrosylschwefelsäure) bald in ähnlicher, bald in verschiedener Weise wirken. So reagirt das Resorcin mit allen drei Reagentien in gleichem Sinne: es entsteht Azoresorufin. Wie schon Brunner[1]) zeigte, bildet Nitrobenzol mit Hydrochinon, Brenzkatechin, Pyrogallol und Parakresol keinen, wohl aber mit Phenol, Orcin und Thymol rothe Farbstoffe. Nach von mir angestellten Versuchen bildet Weselsky's Reagens von den erwähnten Phenolen, zu denen noch Phloroglucin hinzuzufügen ist, nur mit Resorcin und Orcin Farbstoffe, während Liebermann's Reagens sich dem Nitrobenzol am ähnlichsten verhält, und ausser mit Resorcin noch mit Phenol, Orcin und Thymol, nicht aber mit den anderen genannten Phenolen, Farbstoffe bildet.

Schon hier will ich erwähnen, dass Liebermann's Reagens sich am besten zur Darstellung dieser Farbkörper eignet.

Azoresorufindimethyläther, $C_{24}H_{14}.(CH_3)_2.N_2O_7$.

Wie Nitrobenzol mit Resorcin und Schwefelsäure Azoresorufin bildet, so entsteht beim Erhitzen von *p*-Nitrotoluol mit Resorcin und Schwefelsäure ein Dimethyläther des Azoresorufins.

11 g Resorcin, 7 g *p*-Nitrotoluol werden mit 150 g concentrirter Schwefelsäure unter stetem Umrühren erhitzt. Die Reaktion beginnt

---

[1]) Diese Berichte XV, 176.

bei 140°, ist aber erst bei 185° vollendet, einer Temperatur, bei welcher die Masse eine intensive, violette Farbe annimmt. Die Schmelze wird in viel kaltes Wasser gegossen, und dann weiter genau so verfahren, wie es in der Mittheilung zur Darstellung des Azoresorufins aus Nitrobenzol (s. S. 1849) angegeben ist.

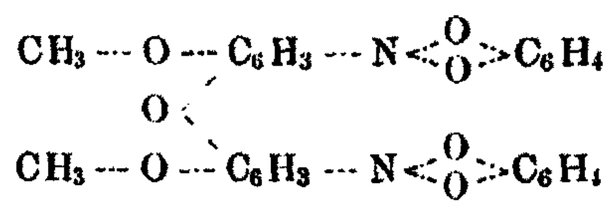
Der reine Farbstoff bildet dunkelrothe Nadeln, die sich in Alkalien mit purpurrother Farbe und herrlicher, zinnoberrother Fluorescenz lösen.

Die bei 100° getrocknete Substanz lieferte folgende Zahlen:

1) 0.1731 g Subst. gaben 0.4191 g Kohlensäure und 0.0750 g Wasser.
2) 0.1492 g » » 0.3608 g » » 0.0630 g »

	Berechnet für $C_{24}H_{14}(CH_3)_2N_2O_7$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	66.1	66.03	65.95	pCt.
H	4.23	4.81	4.69	»

Es entsprachen also dieselben einem Azoresorufin, in welchem zwei Atome Wasserstoff der beiden Hydroxyle durch Methyl vertreten sind:



Azoresorufindimethyläther.

Dass die beiden Radikale Methyl in dieser Weise gebunden sind und nicht mehr, wie im Toluol, direkt an Kohlenstoff, dafür dürfte unter Anderem, wie bereits in einer vorhergehenden Mittheilung angeführt, die gleichzeitige Bildung von *p*-Amidophenolsulfonsäure sprechen, welche hier in ähnlicher Weise entsteht, wie bei der Reaktion zwischen Resorcin und Nitrobenzol. Die Amidosäure wird auch in diesem Falle, wie bei Azoresorufin angegeben, von dem Farbstoffe getrennt. Dass sie wirklich vorliegt und nicht etwa eine Amidokresolsulfonsäure beweisen, ausser den Eigenschaften, folgende Analysen der bei 100° getrockneten Substanz.

1) 0.3868 g Subst. gaben 0.5421 g Kohlensäure und 0.1500 g Wasser.
2) 0.3588 g » » 0.43962 g Baryumsulfat.

	Berechnet für $C_6H_3(OH)(NH_2)SO_2.OH$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	38.09	38.20	—	pCt.
H	3.70	4.30	—	»
S	16.93	—	16.82	»

Wie, bei der Bildung von Azoresorufin, durch Atomwanderung aus Nitrobenzol zuerst neben Paranitrosophenol die Gruppe

$$\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\!>C_6H_3 - N =$$

entsteht, so auch hier die Gruppen

$$CH_3 - O - C_6H_4 - N = O_{(p)} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} CH_3 - O \\ H - O \end{matrix}\!>C_6H_3 - N =,$$

die einestheils mit zwei Molekülen Resorcin zu dem Azoresorufindimethyläther, anderntheils durch den sich bei der Reaktion entwickelnden Wasserstoff zu Methylparaamidophenolsulfonsäure

$$CH_3 - O - C_6H_3 <\begin{matrix} NH_2 \\ SO_3 . OH \end{matrix}$$

zusammentreten, aus welcher durch Abspaltung von Methyl dann die *p*-Amidophenolsulfonsäure entsteht.

Ob Ortho- und Metanitrotoluol auch Farbstoffe liefern, kann ich noch nicht sicher entscheiden; so weit ich es bis jetzt verfolgen konnte, scheint es nicht der Fall zu sein.

Phenolfarbstoffe.

Da Weselsky's Reagens gar nicht, und Nitrobenzol nur so schwierig und so wenig Ausbeute gebend reagirt, dass eine Isolirung des gebildeten Farbstoffes fast nicht möglich ist, so mussten meine Versuche sich auf diejenigen mit Liebermann's Reagens beschränken. Im Wesentlichen kann ich nur bestätigen, was bereits Liebermann[1]) über diesen Farbstoff veröffentlicht hat; da es mir aber gelang, noch einen zweiten Farbkörper, der noch nicht beschrieben ist, abzuscheiden, so scheint ein abermaliges Eingehen auf diese Reaktion berechtigt. Genau nach Liebermann arbeitend, wurden 5 g Phenol mit 5 ccm concentrirter Schwefelsäure unter guter Abkühlung gemengt, und ganz allmählich 20 g Reagenz zugesetzt, so dass die Temperatur 50° nicht überstieg. Die Masse färbt sich zuerst braun, dann grün, röthlich und endlich schön blau.

Man giesst in viel Wasser, worauf sich ein rothbrauner Niederschlag bildet, den Liebermann abfiltrirte, auf Porzellan absaugte und erst im Exsiccator, dann bei 130° trocknete. Liebermann sagt, ohne jedoch analytische Belege zu geben: »die Zahlen stimmten nahezu mit der Formel $C_{18}H_{15}NO_3$ überein.«

So bereitet ist der Farbstoff nicht rein; es gelingt nicht durch einfaches Auswaschen denselben schwefelfrei zu bekommen, sodann besteht er aus zwei Substanzen: einer in Aether löslichen und einer in Aether unlöslichen.

---

[1]) Diese Berichte VII, 1099.

a) In Aether löslicher Phenolfarbstoff.

Das Rohprodukt wird mit Aether extrahirt, filtrirt, und das Filtrat zur Entfernung anhängender Schwefelsäure mit Baryumcarbonat geschüttelt. Nach dem Filtriren und Abdestilliren des Aethers hinterbleibt der Farbstoff als eine rothe, amorphe Masse, leicht löslich in Aether und Alkohol. Concentrirte Schwefelsäure und Alkalien lösen ihn mit schön blauer Farbe. Es ist der von Liebermann beschriebene Farbstoff und kommt ihm in der That die Formel

$$C_{18}H_{15}NO_3$$

zu.

Analyse des bei 100° getrockneten Farbstoffes:

1) 0.2273 g Subst. gaben 0.6164 g Kohlensäure und 0.1240 g Wasser.
2) 0.1817 g » » 7.2 ccm Stickstoff bei 19° und 727.8 mm.

	Berechnet für $C_{18}H_{15}NO_3$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	73.72	73.95	—	pCt.
H	5.11	6.06	—	»
N	4.77	—	4.35	»

Der Körper entsteht, wie schon Liebermann es angab, durch Einwirkung vorhergebildeten Nitrosophenols, dessen Nitrosylsauerstoff mit zwei Hydroxylwasserstoffatomen als Wasser austritt; folglich in ganz gleicher Weise, wie Azoresorcin aus Resorcin und Nitrosoresorcin:

$$\underset{\text{Nitrosophenol.}}{HO\cdots C_6H_4 . N=O} + \underset{\text{Phenol.}}{\begin{matrix} HO . C_6H_5 \\ HO . C_6H_5 \end{matrix}} = H_2O + \underbrace{HO . C_6H_4\cdots N=\begin{matrix} O . C_6H_5 \\ O . C_6H_5 \end{matrix}}_{\text{Farbstoff } C_{18}H_{15}NO_3.}$$

b) In Aether unlöslicher Farbstoff.

Man löst den Rückstand in Alkohol, schüttelt mit Baryumcarbonat, filtrirt und destillirt den Alkohol ab. Der Körper hinterbleibt als eine feste, schwarze Masse, die sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe löst, Alkalien lösen sie mit brauner Farbe; an der Luft färbt sich die Lösung allmählich, mit unterchlorigsauren Salzen sofort violett. Es hat diese Substanz Aehnlichkeit mit der von Lex[1]) durch Eintragen von Kaliumnitrit in eine wässrige Phenollösung erhaltenen. Es scheint, dass sie ein Oxydationsprodukt des Liebermann'schen blauen Farbstoffes ist, was nicht nur aus der Analyse hervorgeht,

[1]) Diese Berichte III, 457.

sondern auch aus der von mir gemachten Beobachtung, dass, wenn man die blaue Schmelze nicht sofort in Wasser giesst, sondern einige Zeit stehen lässt, dieselbe eine grüne Farbe annimmt, und nur noch diese Substanz enthält.

Analyse des bei 100° getrockneten Körpers.

1) 0.2092 g Substanz gaben 0.5032 g Kohlensäure und 0.1010 g Wasser.

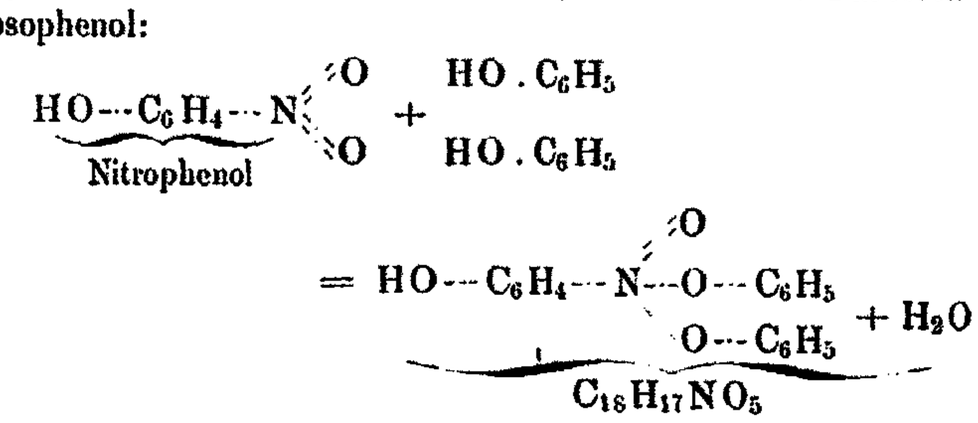
2) 0.2162 g Substanz in Salmiak verwandelt erforderten 6.1 ccm $^1/_{10}$ Silbernitrat.

3) 0.2654 g Substanz gaben 9.4 ccm Stickstoff bei 18° und 720 mm.

Diese Zahlen ergeben die Formel $C_{18}H_{17}NO_5$.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	
C	66.05	65.60	—	—	pCt.
H	5.19	5.36	—	—	»
N	4.28	—	3.95	3.86	»

Nicht unmöglich wäre es, dass diese Verbindung sich von dem Nitrophenol in ähnlicher Weise ableitet, wie der blaue Farbstoff vom Nitrosophenol:



Ich werde bei Gelegenheit des Orcinfarbstoffes hierauf zurückkommen, und bedarf diese Annahme natürlich noch weiterer Belege.

Orcinfarbstoffe

a) nach Liebermann. 10 g Orcin, 10 g Schwefelsäure werden allmählich mit 40 g Reagens versetzt. Die Lösung muss schön purpurroth werden, dann wird in viel Wasser gegossen, der orangerothe Niederschlag auf einem Filter gesammelt, nach mehrtägigem Auswaschen in Alkohol gelöst, filtrirt und verdunstet. Prächtig cantharidengrünglänzende Masse, der Liebermann die Formel $C_{21}H_{18}N_2O_6$ zuschrieb, und sie als ein Homologes von Weselsky's [1]) Diazoresorcin $C_{18}H_{12}N_2O_6$ betrachtete. Liebermann giebt ferner an, dass neben diesem sich in Alkalien purpurn, mit starker Zinnoberfluorescenz lösenden Farbstoff noch ein zweiter, weniger Stickstoff enthaltender

bildet, der mit Alkalien eine blauviolette, braun fluorescirende Lösung giebt.

Genau nach der erwähnten Vorschrift arbeitend, ist es mir nicht gelungen, zu demselben Resultat zu gelangen. Der Verlauf der Reaktion ist langsamer als beim Phenol und erfordert drei bis vier Stunden, alsdann bekommt man eine purpurrothe Lösung, auf der eine cantharidengrünglänzende Schicht schwimmt; nun muss man in Wasser giessen. Wartet man nicht bis zu diesem Augenblick, so lässt sich der Niederschlag nur schwierig auswaschen und verschwindet fast völlig vom Filter.

Aber auch so bilden sich stets zwei Farbstoffe, beide in Alkohol löslich, die man jedoch durch ihre Natriumsalze trennen kann, von denen dasjenige mit zinnoberrother Fluorescenz in Alkohol löslich, das andere in Alkohol unlöslich ist.

Die Schmelze wird daher mit Natriumcarbonat gesättigt, filtrirt, zur Trockne eingedampft und mit Alkohol, dessen es viel bedarf, ausgezogen; es entsteht eine purpurrothe, zinnoberroth fluorescirende Lösung, aus der man den Farbstoff so abscheidet, wie es bei Azoresorufin, mit Nitrobenzol bereitet, angegeben ist.

Der Farbstoff bildet eine braune, amorphe Masse mit cantharidengrünem Reflex. Alkalien geben in alkoholischer Lösung eine rothe, zinnoberroth fluorescirende Flüssigkeit, in wässriger Lösung zeigt er braunrothe Fluorescenz.

Die Analysen der bei 100° getrockneten Substanz führen zu der Formel $C_{21}H_{21}NO_6$.

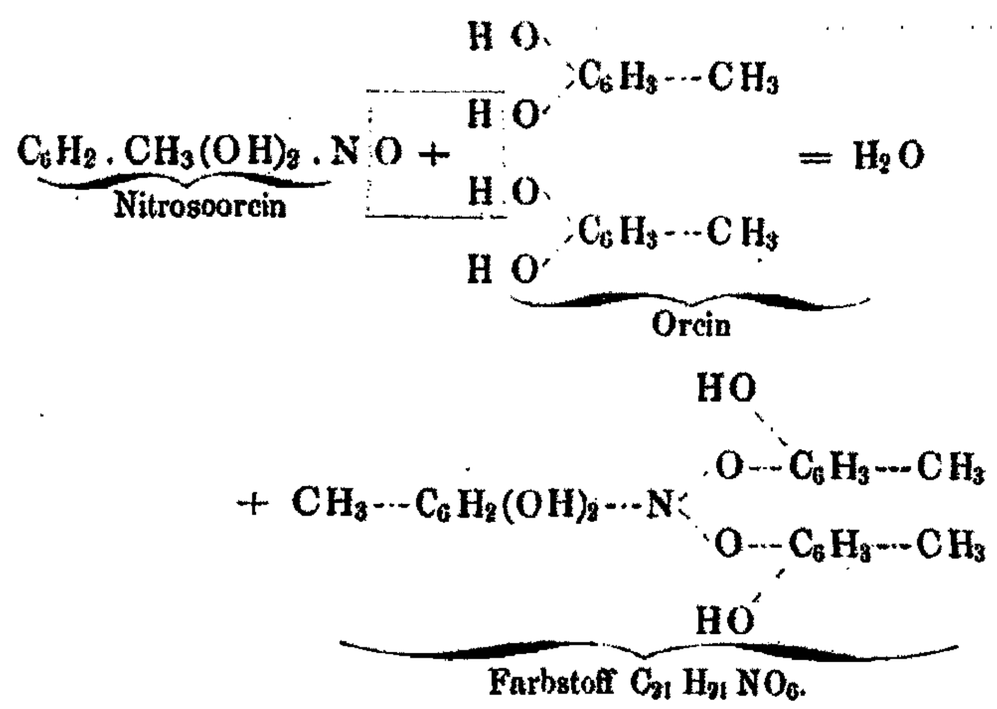
1) 0.2557 g Substanz gaben 0.6141 g Kohlensäure und 0.1270 g Wasser.

2) 0.2244 g Substanz in Salmiak verwandelt erforderten 5.8 ccm $^1/_{10}$ Silbernitrat.

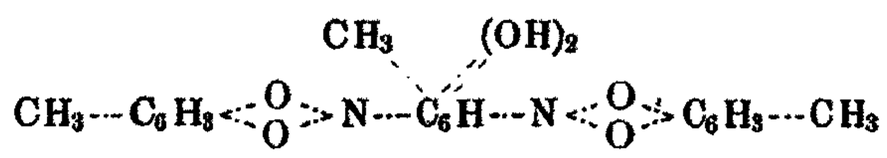
3) 0.2546 g Substanz gaben 7.6 ccm Stickstoff bei 17° und 720 mm.

	Berechnet für $C_{21}H_{21}NO_6$	Gefunden I.	II.	III.	
C	65.79	65.49	—	—	pCt.
H	5.48	5.51	—	—	»
N	3.65	—	3.61	3.27	»

Der Körper ist daher nicht mit dem von Liebermann beschriebenen, welchen dieser Forscher als ein Derivat eines Dinitrosoorcins ansieht, identisch, sondern entsteht aus einem Molekül Nitrosoorcin und zwei Molekülen Orcin nach der Gleichung:



Noch will ich erwähnen, dass die von Liebermann adoptirte Formel



nicht in Einklang mit den die Reaktion leitenden Mengenverhältnissen steht. Angenommen, dass alle salpetrige Säure zur Bildung von Dinitrosoorcin verwandt wird, würde die in den verwendeten 40 g Reagens enthaltene salpetrige Säure ungefähr 1.6 g Orcin in Dinitrosoorcin umsetzen können. Wäre Liebermann's Formel richtig, so müssten aus 10 g Orcin höchstens 5 g Farbstoff erhalten werden können, während die Ausbeute weit beträchtlicher ist, wie selbst Liebermann es angiebt: »fast quantitativ«.

Sodann muss ich nochmals daran erinnern, dass, wie in einer vorhergehenden Mittheilung angeführt ist, Dinitrosoorcin keinen Farbstoff mit Orcin bildet.

Das in Alkohol unlösliche Natriumsalz wird in Wasser gelöst, mit Salzsäure ausgefällt, ausgewaschen, in Alkohol wieder aufgenommen, filtrirt und der Alkohol abdestillirt. Es hinterbleibt eine äusserlich der vorhergehenden sehr ähnliche, amorphe, cantharidengrünglänzende Masse, die sich in Alkalien mit violetter Farbe ohne Fluorescenz löst.

Dieser Farbstoff entspricht der Formel: $C_{21}H_{21}NO_7$.

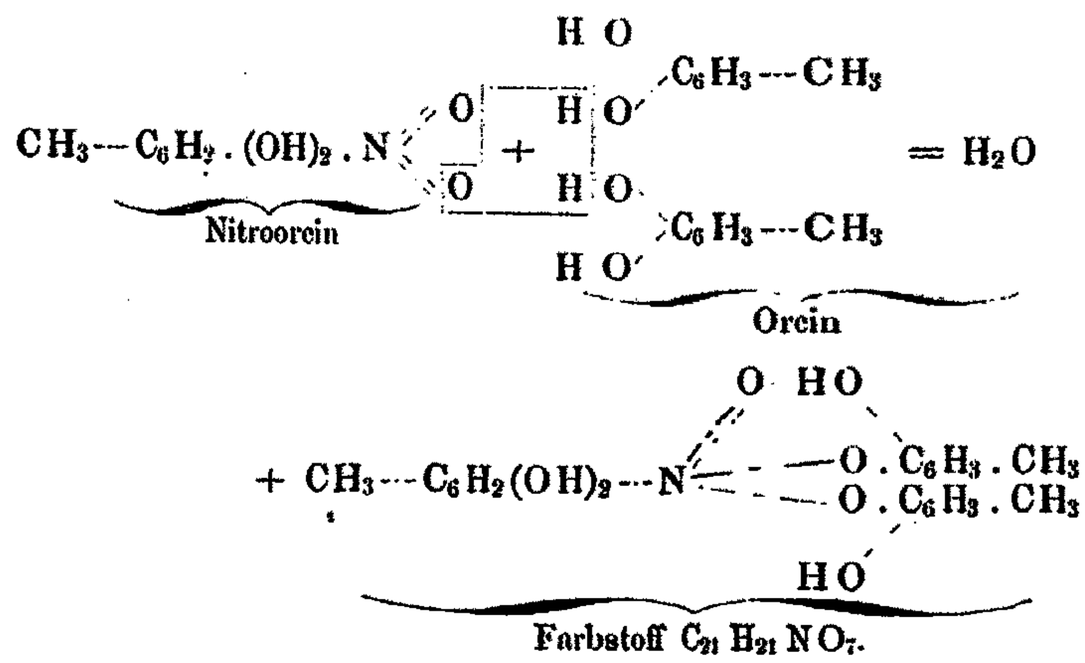
1) 0.2077 g Substanz gaben 0.4749 g Kohlensäure und 0.0988 g Wasser.

2) 0.2171 g Substanz in Salmiak übergeführt erforderten 5.1 ccm, $^1/_{10}$ Silbernitrat.

3) 0.1866 g Substanz gaben 4.8 ccm Stickstoff bei 14° und 719 mm.

$C_{21}H_{11}NO_7$ verlangt		Gefunden I.	II.	III.	
C	63.10	62.36	—	—	pCt.
H	5.26	5.28	—	—	»
N	3.50	—	3.28	2.86	»

Er enthält daher ein Atom Sauerstoff mehr als der rothe Orcinfarbstoff und dürfte vielleicht aus Nitroorcin und Orcin entstehen, wie es bereits bei dem Phenolfarbstoff $C_{18}H_{17}NO_5$ angegeben wurde.



b) Nach Weselsky [1]). Zu einer kaltgehaltenen Lösung von 4 g Orcin in 300 ccm Aether werden 40—45 Tropfen von Weselsky's Reagens gefügt. Die Einwirkung beginnt sofort und schon nach einigen Stunden setzen sich an den Gefässwänden kleine, braune, prismatische Krystalle an. Nach einigen Tagen werden sie auf einem Filter gesammelt und besser mit Alkohol, nicht, wie Weselsky angiebt, mit Wasser gewaschen. Man kann die Krystalle aus Eisessig umkrystallisiren; da diese Operation aber ohne merklichen Verlust nicht auszuführen, und die Ausbeute sehr gering ist, so zog ich vor, dieselbe wieder in Soda zu lösen und mit Salzsäure auszufällen, abzufiltriren und mit Wasser auszuwaschen.

Scharlachrothes Pulver, dessen alkalische Lösungen eine ganz prachtvolle, orangerothe Fluorescenz zeigen. Es ist dieser der schönste Orcinfarbstoff. Seine alkalische Lösung giebt, mit Brom behandelt, ein in alkoholischer Lösung herrlich blutroth fluorescirendes Derivat.

Die Analyse führte zu derselben Formel, welche bereits Weselsky aufstellte: $C_{14}H_{11}NO_3$.

Bei 100° getrocknet.

---

[1]) Diese Berichte VII, 439.

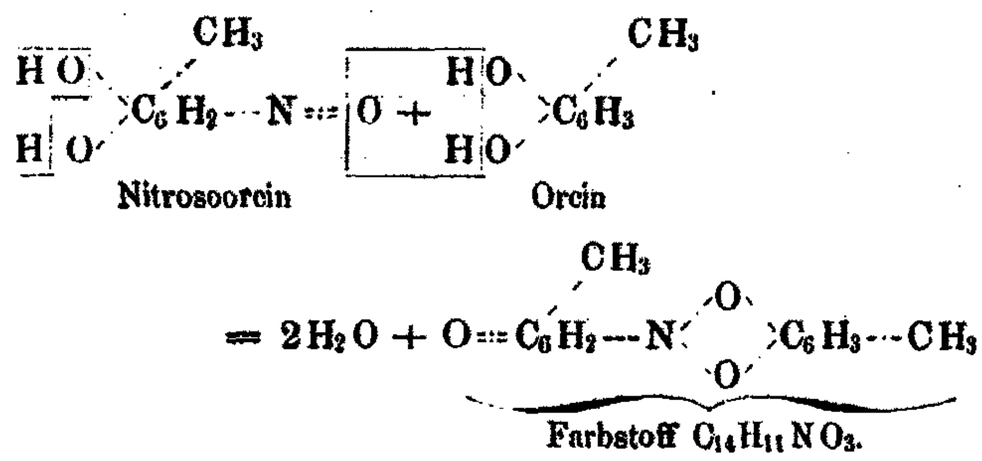
1) 0.1589 g Substanz gaben 0.4049 g Kohlensäure und 0.06920 g Wasser.

2) 0.1530 g Substanz in Salmiak übergeführt erforderten 6.1 ccm, $^1/_{10}$ Silbernitrat.

3) 0.1349 g Substanz gaben 7.3 ccm Stickstoff bei 18° und 729 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}NO_3$	Gefunden I.	II.	III.	
C	69.70	69.49	—	—	pCt.
H	4.56	4.83	—	—	»
N	5.80	—	5.58	5.97	»

Der Körper bildet sich daher genau so wie Azoresorcin, nur wird sofort ein inneres Anhydrid gebildet.



Mononitrosoorcin.

Für die vorliegende Arbeit war es nöthig, das bisher noch nicht dargestellte Mononitrosoorcin zur Verfügung zu haben und erhielt ich es auf folgende Weise.

12 g Orcin (1 Mol.), 4 g Aetznatron (1 Mol.) werden in Wasser gelöst und zur Syrupconsistenz eingedampft, erkalten gelassen und allmählich 12 g Amylnitrit (1 Mol.) unter Umrühren zugesetzt. Die Reaktion beginnt sofort und thut man gut, mit etwas Quarzsand zu vermengen. Die Masse verdickt sich unter Bräunung und wird unter stetem Umrühren auf dem Wasserbade so lange gelinde erwärmt, bis eine in Wasser gelöste Probe mit Schwefelsäure einen rothen Niederschlag giebt. Darauf löst man in ganz wenig kaltem Wasser, filtrirt und zersetzt das Mononatriumnitrosoorcinat mit verdünnter Schwefelsäure.

Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wird es gereinigt.

Das Nitrosoorcin bildet kleine, dunkelrothe Prismen, die, ohne zu schmelzen, sich bei 110° schwarz färben. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Aether, wenig in Wasser und fast unlöslich in Chloroform und Benzol. Kalte, concentrirte Schwefelsäure scheint es nicht anzu-

greifen. Seine neutralen Alkalisalze geben mit Bleisalzen einen orangefarbenen, mit Kupfersalzen einen kastanienbraunen und mit Mercurisalzen einen gelben Niederschlag.

Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz:

1) 0.2576 g Substanz gaben 0.5194 g Kohlensäure und 0.1142 g Wasser.

2) 0.2071 g Substanz gaben 0.4186 g Kohlensäure und 0.0890 g Wasser.

3) 0.2181 g Substanz gaben 18.8 ccm Stickstoff bei 21° und 724 mm.

	Berechnet für $C_6H_2.(CH_3)(OH)_2.(NO)$	Gefunden I.	II.	III.	
C	54.90	54.99	55.10	—	pCt.
H	4.57	4.92	4.77	—	»
N	9.15	—	—	9.33	»

Auf dem Wasserbade mit Orcin und concentrirter Schwefelsäure erwärmt, giebt es den Weselsky'schen Farbstoff $C_{14}H_{11}NO_3$.

c) Wird Nitrobenzol mit concentrirter Schwefelsäure und Orcin erhitzt, so entsteht abermals der Weselky'sche Farbstoff $C_{14}H_{11}NO_3$, wie leicht an der herrlichen orangerothen Fluorescenz der alkalischen Lösungen zu erkennen ist, jedoch in so äusserst geringer Menge, dass ich noch keine Analyse vornehmen konnte.

Lausanne, im August 1884. Laboratorium der Akademie.

---

441. C. Liebermann: Ueber Sylvin- und Pimarsäure.

(Eingegangen am 13. August.)

In meiner letzten Abhandlung über die Chinovasäure habe ich darauf aufmerksam gemacht, dass es wünschenswerth sei, die Abiëtin-, Sylvin- und Pimarsäure namentlich bezüglich ihres Verhaltens gegen Jodwasserstoffsäure etwas genauer zu untersuchen und mit dem bezüglichen der Brenzchinovasäure zu vergleichen.

Diese Versuche habe ich, nachdem ich mir grössere Mengen reiner Sylvin- und Pimarsäure dargestellt, ausgeführt. Die Resultate erlaube ich mir hier kurz zusammenzustellen. Eine ausführlichere Erörterung der Einzelheiten muss ich auf eine gelegenere Zeit verschieben, da die vielfachen Störungen, welche die Uebersiedelung meines Laboratoriums im Gefolge hatte, die Arbeit bisher nicht in allen Punkten zu dem gewünschten gleichmässigen Abschluss kommen liessen.

Als Sylvinsäure bezeichne ich die aus dem Colophonium extrahirbare, nach sehr häufig wiederholtem Umkrystallisiren in grossen, spitzen Blättern krystallisirende Säure, und betrachte sie als identisch mit Abiëtinsäure, da die Unterschiede, welche die Verschiedenheit beider Verbindungen bedingen sollen, wie mir scheint, lediglich von der grösseren oder geringeren Reinheit der Substanz abhängen, die vollständig rein erst nach sehr häufigem Umkrystallisiren erhalten wird. Namentlich ist auch auf die als Unterschied herbeigezogene Verschiedenheit der Schmelzpunkte nur ein sehr geringes Gewicht zu legen, da die Harzsäuren, zu welchen die Verbindung gehört, meist überhaupt nicht glatt schmelzen, sondern schon beträchtlich unterhalb des Schmelzpunktes erweichen, wodurch die Bestimmung ungenau und von Nebenumständen abhängig wird.

Mit der aus dem Galipot dargestellten Pimarsäure ist die Sylvinsäure meinen Analysen nach zwar gleich zusammengesetzt, aber nicht identisch. Die Verschiedenheit zeigt sich in der Löslichkeit, dem Schmelzpunkt, dem Drehungsvermögen, namentlich aber auch in der Art des Krystallisirens (aus Alkohol), bei dessen häufiger Wiederholung die Pimarsäure zwar auch leidlich krystallisirt, jedoch niemals in den für die Sylvinsäure charakteristischen Formen erhalten werden konnte.

Dass die Sylvin- und Pimarsäure unter sich und mit der Brenzchinovasäure in naher Beziehung stehen, ergiebt sich unter anderem auch daraus, dass sie in Essigsäureanhydrid gelöst beim Versetzen mit concentrirter Schwefelsäure eine ganz ähnliche Farbenreaktion wie die Chinovasäure liefern, welche nur etwas blauer und, nach Durchlaufen verschiedener Schattirungen von Violett, etwas vergänglicher ist.

Gegen Jodwasserstoffsäure und rothen Phosphor unter den früher für Brenzchinovasäure mitgetheilten Bedingungen verhalten sich beide Säuren unter sich und mit der Brenzchinovasäure gleich. Der gebildete Kohlenwasserstoff, welcher nach Beendigung der Reaktion als eine zähe, halbflüssige Schicht auf der Jodwasserstoffsäure schwimmt, wurde abgehoben, gewaschen, mit warmer Kalilauge zur Entfernung unzersetzter Säure behandelt, in ätherischer Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und vom Aether befreit. Er erstarrt hierbei nicht wie das Chinoterpen, sondern bleibt zähflüssig. Bei 315—320° beginnt er zu sieden, die Hauptmenge geht von 320—330°, eine kleine Menge unter fortwährendem Steigen des Thermometers selbst noch oberhalb des Quecksilbersiedepunkts über. Bei der ersten Destillation enthält der Kohlenwasserstoff stets noch etwas Jodwasserstoff und Phosphorwasserstoff, welcher letztere sich bei der Destillation zerlegt, indem er einen spiegelnden Ring von rothem Phosphor im Ansatzrohre hinterlässt. Bei nochmaliger Destillation wird der Kohlenwasserstoff völlig farblos als zähbewegliche Flüssigkeit erhalten, doch scheint er sich

bei jeder Destillation etwas zu zersetzen, weshalb es auch bisher nicht gelingen wollte, bei der Dampfdichtebestimmung brauchbare Zahlen zu erhalten. Uebrigens verhält er sich ganz wie das Colophen, welches Deville[1]) bei der trockenen Destillation des Colophoniums und bei der Behandlung von Terpentinöl mit concentrirter Schwefelsäure erhielt. Sein Entstehen in der Reaktion der Jodwasserstoffsäure auf die reinen Säuren ist aber gegenüber den Deville'schen Versuchen nicht ohne Interesse, da der Kohlenwasserstoff hier nicht durch so tiefgreifende Einwirkungen wie bei der trockenen Destillation, sondern wie man auch aus der Ausbeute und dem stets gleichbleibenden Verlauf der Reaktion schliessen muss, in glatterer Weise entsteht.

Die Analysen ergaben:

	Aus Sylvinsäure.		Aus Pimarsäure.
C	87.26	87.63	87.23 pCt.
H	12.43	12.25	12.20 »

Die Zahlen liegen auch hier den für die Terpene berechneten (88.23 pCt. Kohlenstoff und 11.77 pCt. Wasserstoff) sehr nahe, und es wäre nicht undenkbar, dass sie mit diesen nur deshalb nicht ganz übereinstimmen, weil es nicht gelungen wäre, alle sauerstoffhaltige Substanz ganz abzutrennen. Besser stimmen die Zahlen aber zu der der Terpenformel nahestehenden Formel $C_{20}H_{34}$, welche 87.59 pCt. Kohlenstoff und 12.41 pCt. Wasserstoff erfordert.

Bei aller sonstigen Uebereinstimmung zeigt übrigens der Kohlenwasserstoff aus Sylvinsäure ein anderes Drehungsvermögen als der aus Pimarsäure.

Hiernach dürften die genannten beiden Säuren ebenso wie die Chinovasäure als Abkömmlinge der Terpene zu betrachten sein. Aber auch in anderen Harzen als denen der Pinusarten scheinen ähnliche, auf Terpene zurückführbare Harzsäuren vorzukommen. So erhielt ich durch die Güte des Hrn. Prof. K. Kraut eine Säure, welche derselbe neben Benzoësäure aus Siambenzoë isolirt hat und später wohl selbst näher beschreiben wird. Diese Säure hat zwar eine gewisse äussere Aehnlichkeit mit Sylvin- und Pimarsäure, unterscheidet sich aber von letzteren beträchtlich sowohl in der procentischen Zusammensetzung (gefunden 72.88 pCt. Kohlenstoff und 9.30 pCt. Wasserstoff)[2]) als durch den über 100° höher liegenden Schmelzpunkt. Auch diese Säure giebt in Essigsäureanhydrid gelöst bei Zusatz von Schwefelsäure eine violette Färbung. Mit Jodwasserstoffsäure unter denselben

[1]) Ann. Chem. Pharm. 37, 162.

[2]) Von der fast gleich zusammengesetzten Chinovasäure ist sie durch ihre Leichtlöslichkeit in Alkohol verschieden.

Bedingungen, wie die früher erwähnten Säuren behandelt, ergab sie einen farblosen, zähen Kohlenwasserstoff, welcher in der Kälte fast ganz hart wurde. Er siedete grösstentheils über dem Quecksilbersiedepunkt und ergab bei der Analyse die Zahlen der Terpene:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{16}$
C	88.23	88.23 pCt.
H	11.43	11.77 »

442. S. Haller: Zur Einwirkung des Alkohols auf Diazosalze.

(Eingegangen am 13. August.)

Man nimmt allgemein an, dass beim Kochen eines Diazosalzes mit Alkohol die austretende Diazogruppe durch Wasserstoff ersetzt wird, Andererseits ist es indessen auch bekannt, dass diese Reaktionen oft, auch bei Anwendung der festen Diazoverbindung, sehr unglatt verlaufen, ohne dass man in vielen Fällen die entstandenen Verbindungen genauer kennt. Einen derartigen Vorgang hatte ich zu beobachten Gelegenheit, als ich den dem krystallisirten Cumidin zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff durch die Diazoverbindung hindurch darzustellen beabsichtigte. Zu dem Zwecke hatte ich schwefelsaures Diazocumol, $C_6H_2(CH_3)_3N{=}{=}N.SO_4H$, in der Weise dargestellt, dass ich in Cumidinsulfat, das mit Wasser zu einem dicken Brei angerührt war, so lange salpetrige Säure einleitete, bis Lösung eingetreten war, diese mit Alkohol versetzte und mit absolutem Aether ausfällte. Das mit Aether ausgewaschene Diazocumolsulfat, welches beim Erwärmen und durch Schlag unter Feuererscheinung schwach verpuffende weisse Nädelchen bildete, wurde unter dem Druck einer 200 mm hohen Quecksilbersäule mit fast absolutem (99procentigem) Alkohol längere Zeit gekocht und dieser darauf abdestillirt. Bei der Rektification des hierbei zurückbleibenden Oels fielen der für den Kohlenwasserstoff beträchtlich zu hohe Siedepunkt, sowie der eigenartige Geruch der Substanz auf. Nachdem das Oel mit Alkali, welches nur wenig Cumenol aufnahm, geschüttelt worden war, und weder mehr an Alkali noch an Säure etwas abgab, wurde es mit Stangenkali entwässert und ging dann bei 211—215° über. Die Analyse wurde mit der bei 212—213° (uncorr.) übergehenden Hauptfraktion ausgeführt und ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_2(CH_3)_3 . OC_2H_5$
C	80.73	80.49 pCt.
H	9.81	9.76 »

Die Verbindung besitzt daher die Zusammensetzung des Cumenyläthyläthers. Dass in der That diese Verbindung vorlag, wurde sowohl durch die Zerlegung wie durch die Synthese bewiesen. Die Spaltung wurde mit Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewicht 1.7 bei 160° ausgeführt und ergab Jodäthyl und Cumenol, welche beide in Substanz dargestellt und mit Leichtigkeit an zahlreichen Eigenschaften identificirt wurden. Andererseits wurde zum Vergleich, durch Kochen von in Alkali gelöstem Cumenol mit Jodäthyl am Rückflusskühler, Cumenyläthyläther dargestellt, der sich in seinen Eigenschaften mit der aus Diazocumol erhaltenen Verbindung als identisch erwies. Bei der Analyse ergab er:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_2(CH_3)_3 . OC_2H_5$
C	80.48	80.49 pCt.
H	9.92	9.76 »

In dem obigen Versuch der Zerlegung der Diazoverbindung wurde anscheinend kein oder sehr wenig Kohlenwasserstoff erhalten. Kleine Mengen des letzteren hatten sich indessen gebildet, da der Geruch nach Aldehyd wahrgenommen wurde. Die Ausbeute an Cumenyläthyläther liess zu wünschen übrig.

Dass die Bildung des Cumenyläthyläthers aus Diazocumolsulfat nicht daher rührt, dass der eine Spur Wasser enthaltende Alkohol aus der Diazoverbindung Cumenol erzeugt, welches mit der gleichzeitig abgespaltenen Schwefelsäure bei Gegenwart des Alkohols sich ätherificirt, ergab sich aus einem direkten Gegenversuch, bei dem Cumenol mit Alkohol und einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure erhitzt trotz vielstündigen Kochens unverändert blieb.

Die Wirkung des Alkohols scheint vielmehr die zu sein, dass er unter geeigneten Bedingungen mit seinen Bestandtheilen OC_2H_5 und H eine Zerlegung des Diazosalzes in folgender einfacher Weise herbeiführt:

$$C_6H_2(CH_3)_3 . OC_2H_5 - N \equiv N . \begin{matrix} SO_4H \\ H \end{matrix}$$

Ich habe festgestellt, dass die Diazoverbindungen auch anderer Basen als des Cumidins beim Behandeln ihrer Sulfate mit Alkohol in derselben Weise in die Aether ihrer Phenole übergehen. So ergab schwefelsaures Diazobenzol Phenetol. Aus schwefelsaurem β-Diazonaphtalin erhielt ich neben wenig Naphtalin hauptsächlich β-Naphtoläthyläther, $C_{10}H_7 . OC_2H_5$, der zu hübschen wasserklaren Krystallen erstarrte, welche bei 34° schmolzen, gegen 270° (uncorrigirt) destil-

lirten und durch Jodwasserstoffsäure bei 160° in β-Naphtol und Jodäthyl zerfielen. Bei der Analyse ergaben sie:

	Gefunden	Berechnet
C	83.27	83.73 pCt.
H	7.08	6.97 »

Der Schluss des Semesters zwingt mich, diese Versuche, die ich demnächst fortzusetzen gedenke, vorläufig zu unterbrechen.

Berlin, Organ. Laborat. d. Technischen Hochschule.

---

443. O. Fischer und C. Schmidt: Ueber Condensationsprodukte aromatischer Basen mit Aldehyden[1]).

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

(Eingegangen am 13. August.)

I. Orthonitrobenzaldehyd und Dimethylanilin.

Ueber die aus diesen Körpern erhältliche Triphenylmethanbase ist bereits von dem Einen von uns[2]) eine kurze Mittheilung erschienen. Die Darstellung derselben ist eine einfache und glatte, wenn man in folgender Weise verfährt. 1 Theil Orthonitrobenzaldehyd, nach der Methode von Einhorn (diese Berichte XVII, 119) gewonnen, wird mit dem 3 — 4fachen Gewicht Dimethylanilin unter allmählichem Zusatz von 1 Theil Chlorzink auf dem Wasserbade erhitzt. Die Masse muss stets gut durch einander gerührt werden, und es ist Sorge zu tragen, dass die Temperatur nicht über 100° steigt. Bei höherer Temperatur verharzt die Schmelze, indem offenbar Oxydation durch die Nitrogruppe des Aldehyds eintritt.

Bei richtig geleiteter Operation erhält man eine halbfeste, braungelbe Schmelze, die man mit Wasser übergiesst und mit Wasserdampf durchkocht; es wird dadurch einerseits das überschüssige Dimethylanilin entfernt, andererseits das Chlorzink in Lösung gebracht. Wenn das Dimethylanilin abgetrieben ist, erhält man das Reaktionsprodukt als gelbes Pulver, von dem man die Chlorzinklösung mit Leichtigkeit abdekantiren kann. Zur weiteren Reinigung kocht man nun mit kleinen Mengen Alkohol aus, worin die Nitrobase sehr schwer löslich ist und

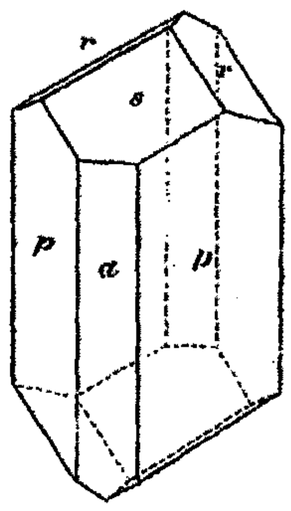
---

[1]) Vergl. auch Carl Schmidt: Ueber Condensationsprodukte aromatischer Basen. Inaug.-Dissert. München bei F. Straub.

[2]) Diese Berichte XV, 682.

krystallisirt zuletzt aus einem Gemenge von Alkohol und Benzol um. Man erhält so schöne, goldgelbe Prismen.

Bei Verarbeitung einer grösseren Quantität Orthonitrobenzaldehyd, wofür wir den Farbwerken in Höchst a./M. zu grossem Danke verpflichtet sind, erhielt Hr. Dr. von Zwehl beinahe quantitative Ausbeute und schöne, centimetergrosse Krystalle an Nitroleukobase, welche von Hrn. Prof. Haushofer krystallographisch bestimmt worden sind. Wir verdanken demselben die folgenden Daten. Die Krystalle waren aus Alkohol erhalten.



»Krystallsystem: monoklin.

$a : b : c = 1.1795 : 1 : 0.5262.$

$\beta = 85^0 0'.$

Aus Alkohol feine Prismen der Combination ∞P (p), $\infty P \infty$ (a), $-P \infty$ (s), $\bar{P} \infty$ (r), gewöhnlich unsymmetrisch entwickelt durch Vorwalten eines Flächenpaares von ∞P. Letztere Flächen sind entweder rauh oder stark gewölbt und geknickt und deshalb zu genauen Messungen ungeeignet. Grosse Krystalle aus Benzol zeigen blos die Flächen s und p.

	Gemessen	Berechnet
$a:s$ =	*118° 10′	— —
$s:r$ =	*144 31	— —
$r:r$ =	*124 41	— — (oben)
$s:p$ =	107 51	107° 49′
$p:p$ =	80 54	80 48 (vorn)
$r:p$ =	113 51	113 48 (vorn)
$r:p$ =	107 41	107 40 (hinten)

Die eine Auslöschungsrichtung auf p schneidet die Prismenkante unter 30° (vorn oben).«

Der Schmelzpunkt der reinen Substanz liegt etwas höher, wie früher angegeben, nämlich bei 159 — 160°. Im Gegensatz zu den meisten Triphenylmethanderivaten krystallisirt die Substanz aus Benzol ohne Krystallbenzol.

Farbbase (Orthonitromalachitgrün). Das reine krystallisirte Condensationsprodukt wurde in Wasser suspendirt und dann die zur Salzbildung und zur Zersetzung nöthige Menge an 50procentiger Schwefelsäure (3 Moleküle) zugesetzt. In die klare, kalte Lösung trägt man alsdann langsam das fein geschlämmte Bleisuperoxyd unter starkem Umschütteln ein. Man nimmt zweckmässig etwas mehr als die berechnete Menge Superoxyd, da dasselbe stets, auch bei langer Ein-

wirkung, nicht vollständig zu Bleisulfat reducirt wird. Nachdem das Oxydationsmittel eingetragen ist, wird noch einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, dann vom Bleisulfat filtrirt und das kalte Filtrat mit Kochsalz versetzt; der Farbstoff scheidet sich aus und wird abfiltrirt. Man löst den grünen Niederschlag in heissem Wasser auf, versetzt das Filtrat im Scheidetrichter mit Natronlauge und schüttelt die erkaltete Flüssigkeit, in der die Farbbase suspendirt ist, mit Aether oder Benzol aus. Aus der mit Aetzkali getrockneten und concentrirten ätherischen Lösung scheidet sich die Farbbase in kleinen, rothgelben, stark glänzenden Krystallen aus, die nach nochmaligem Umkrystallisiren aus absolutem Aether den constanten Schmelzpunkt von 163° zeigen.

Auch aus Benzollösung lassen sich schöne Krystalle gewinnen. Zur Analyse wurde bei 105 — 110° getrocknet.

	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{25}N_3O_3$
C	70.8	70.6 pCt.
H	6.5	6.4 »

Die Farbbase ist leichtlöslich in Benzol, ziemlich leicht in Aether und in Alkohol, schwerlöslich in Ligroïn. Die gefärbten neutralen Salze zeigen ein intensives Grün mit stark bläulicher Nüance.

Reduktionsprodukt der Nitroleukobase. Bei der Reduktion des Orthonitrotetramethyldiamidotriphenylmethans tritt, wie schon früher bemerkt, beim Zusatz der ersten Portionen Zinkstaub eine intensiv rothe Farbenerscheinung ein, später wird die Lösung gelb, zuletzt farblos. Man reducirt so lange (mit Zinkstaub und Salzsäure), bis eine Probe mit Ammoniak versetzt einen reinweissen Niederschlag giebt. Zur Isolirung der neuen Base verfährt man zweckmässig in folgender Weise: Man fällt die Leukobase in einem Scheidetrichter mit überschüssigem, starken Ammoniak und schüttelt dann sofort mit Benzol aus. Die mit Stangenkali getrocknete Benzollösung wird nun concentrirt und mit leicht siedendem Ligroïn etliches Harz gefällt. Die an einem kühlen Orte verdunstende Lösung scheidet dann prächtige, farblose Krystalle der Benzolverbindung ab. Die Krystalle schmelzen bei 134 — 135°.

Charakteristisch ist das Verhalten der Substanz bei der Oxydation. In der früheren Notiz war angegeben, dass gelinde Oxydationsmittel einen rothbraunen Farbstoff erzeugen, diese Angabe bedarf der Ergänzung insofern, als die Oxydationsmittel sich gegen die Leukobase ganz verschieden verhalten. Versucht man eine Oxydation der Methangruppe zum Carbinol durch Anwendung von Bleisuperoxyd oder Braunstein und Mineralsäuren, so erhält man nur eine vorübergehende blaue Färbung, der anfangs gebildete Farbstoff scheint rasch wieder zerstört zu werden, in Essigsäure erzeugen die Superoxyde

eine intensiv blaue Farbenerscheinung. Wunderbar schön blau wird die Lösung gefärbt, wenn man die Leukobase in alkoholischer Lösung mit etwas Essigsäure versetzt und nun eine heisse Chloranillösung zugefügt wird.

Oxydirt man hingegen mit syrupförmiger Arsensäure, so entsteht bereits bei 130—150° ein rothbrauner Farbstoff, dessen gelbgefärbte Farbbase in Aether oder Benzol die charakteristische gelbgrüne Fluorescenz der Chrysaniline zeigt und wohl auch ein methylirtes Chrysanilin sein dürfte, wie dies ja nach den Untersuchungen von O. Fischer und G. Körner (diese Berichte XVII, 208) leichtverständlich ist.

Wenn man jedoch die Leukobase zuerst acetylirt, dann in gewöhnlicher Weise mit Braunstein und Mineralsäuren oxydirt, so erhält man einen malachitgrünen Farbstoff. Nach Abspaltung der Acetylgruppe resultirt ein grüner Farbstoff von blauem Stich. Der letztere Körper ist dann wohl zweifellos das normale Oxydationsprodukt — Orthoamidomalachitgrün. Die mit Chloranil eintretende blaue Farbe dürfte wohl dem Umstand zuzuschreiben sein, dass die in der Orthostellung zum Methankohlenstoff befindliche Amidogruppe an der Farbbildung betheiligt ist.

Acetylleukobase. Die Leukobase wurde am Rückflusskühler 2 Stunden mit stark überschüssigem Essigsäureanhydrid im gelinden Sieden erhalten. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser verdünnt und mit Natronlauge die Acetylverbindung abgeschieden, welche man sofort mit Benzol ausschüttelt. Die Benzollösung, welche starke Fluorescenz zeigt, wird mit Kali getrocknet, concentrirt, mit guter Thierkohle gekocht und nun mit etwas Ligroïn versetzt. Es scheiden sich beim Verdunsten der Lösung diamantglänzende, bei 186° schmelzende Krystalle der Acetylverbindung ab.

Die bei 110 — 120° getrocknete Substanz ergab folgende Werthe:

	Gefunden	Ber. für $C_{25}H_{29}N_3O$
C	77.3	77.5 pCt.
H	7.5	7.5 »

Oxydation der Acetylverbindung. Wird die Acetylverbindung in saurer Lösung mit Superoxyden oxydirt, so entsteht ein schöner, grüner Farbstoff, das Acetamidobenzaldehydgrün. Da man jedoch zur vollständigen Oxydation die Lösungen erwärmen muss, so gelang es nicht, die Acetylfarbbase rein darzustellen, da stets Essigsäure abgespalten wurde. Dahingegen wurde auf diesem Wege das Amidotetramethyldiamidotriphenylcarbinol im reinen Zustande gewonnen.

Die reine, aus Benzol krystallisirte Acetverbindung wurde mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt, mit Wasser verdünnt und mit einem kleinen Ueberschuss an Bleisuperoxyd langsam unter

Umschütteln versetzt. Da nach längerem Schütteln das Bleisulfat noch stark braun gefärbt war, so musste die Oxydation durch Wärme unterstützt werden; es wurde daher bis zur vollständigen Reduktion des Superoxyds auf dem Wasserbade erhitzt, dann filtrirt und die Farbbase mit Alkali abgeschieden. Letztere wird durch Krystallisation aus absolutem Aether in schönen, glänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 190 — 191° erhalten.

Die Analyse ergab eine totale Eliminirung des Acetyls aus der ursprünglich angewandten Substanz, während jedoch die Methangruppe vollständig ins Carbinol umgewandelt war.

Die Substanz wurde bei 100 — 105° getrocknet.

	Gefunden I.	II.	III.	Berechnet für $C_{23}H_{27}N_3O$
C	76.45	76.18	76.5	76.45 pCt.
H	7.32	7.20	7.0	7.47 »

Die Farbbase bildet Salze, die sich mit prächtig blaugrüner Nüance in Wasser lösen. Es zeigt sich also hier die beachtenswerthe Thatsache, dass die in die Orthostellung zum Methan in den nicht substituirten Benzolkern des Malachitgrüns eintretende Amidogruppe die Nüance nach Blau hinzieht, genau wie die entsprechende Nitrogruppe, während ja bekanntlich die Nitro- und Amidogruppe in der Metastellung (Metanitrobittermandelölgrün aus Metanitrobenzaldehyd) die Farbnüance kaum verändert.

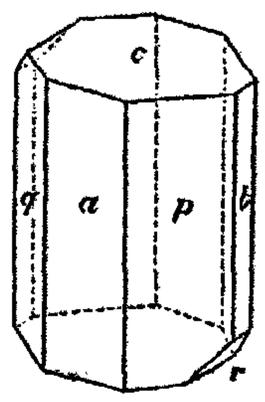
II. Orthonitrobenzaldehyd und Diäthylanilin.

Die Condensation dieser beiden Substanzen verläuft ebenso glatt, wie die entsprechende des Dimethylanilins mit Orthonitrobenzaldehyd, wenn man nur das Chlorzink durch ein weniger energisches, wasserentziehendes Mittel ersetzt. Als solche sind z. B. concentrirte Salzsäure, Oxalsäure oder Chlorcalcium zu empfehlen. Wir arbeiteten mit entwässerter Oxalsäure[1]). Man erhitzt ein Theil Orthonitroaldehyd, 3—4 Theile Diäthylanilin und $1^1/_2$ Theile entwässerte Oxalsäure einige Stunden auf dem Wasserbade, man fällt dann die Basen mit Natron-

[1]) Anmerkung. Es ist eine dem Techniker seit Entdeckung des Bittermandelölgrüns bekannte Thatsache, dass so elegant die Condensation des Benzaldehyds und Dimethylanilins mittelst Chlorzink verläuft, der Process mit Diäthylanilin bei Anwendung von Chlorzink bei weitem nicht so glatt ist: ja es ist sogar schwierig, das Tetraäthyldiamidotriphenylmethan mit Chlorzink überhaupt krystallisirt zu erhalten. Zur Herstellung der Brillantgrünleukobase hat man daher seit lange andere Condensationsmittel verwendet. Das von Hrn. Anschütz vor Kurzem vorgeschlagene Mittel — entwässerte Oxalsäure — (diese Berichte XVII, 1078) ist sehr gut, ist jedoch bereits seit Jahren im Grossbetrieb eingeführt. O. Fischer.

lauge, treibt das überschüssige Diäthylanilin ab und verfährt im Uebrigen genau so, wie bei der entsprechenden Verbindung aus Dimethylanilin.

Hr. Dr. von Zwehl hat auch von dieser Verbindung durch Umkrystallisiren aus Benzol-Alkohol messbare Krystalle erhalten, welche Hr. Prof. Haushofer krystallographisch bestimmt hat.



Krystallsystem: triklin.

$a:b:c = 0.7720:1:0.8037.$

$\alpha = 100^0\,55'$
$\beta = 95\ 52$
$\gamma = 94\ 38$

Grosse, nach der Verticalaxe säulenförmige Krystalle der Combination: $\infty P'_1 = p$, $\infty_1{}'P = q$, $\infty \bar{P} \infty = a$, $\infty \breve{P} \infty = b$, $0P = c$, $'\breve{P}_1 \infty = r$; die Prismenflächen vorherrschend.

Obwohl die Flächen im Allgemeinen stark glänzend entwickelt sind, besitzen sie doch, namentlich die der prismatischen Zone, vielfache Knickungen und Wölbungen, durch welche die Resultate der Messungen erheblich beeinträchtigt werden.

	Gemessen	Berechnet	
$c:b =$	* 78° 39'	— —	(links oben)
$c:a =$	* 96 39	— —	(vorn oben)
$a:b =$	* 85 22	— —	(vorn links)
$b:r =$	*121 39	— —	(links oben)
$q:b =$	*124 22	— —	(links vorn)
$c:p =$	102 0	101° 45'	(vorn oben)
$p:q =$	105 55	105 13	(vorn)
$c:q =$	91 58	92 3	(vorn oben)

Die Krystalle besitzen die Farbe des Kaliumdichromates. Der Schmelzpunkt wurde bei 109 — 110° beobachtet. Durch Oxydation entsteht ein stark blaues Grün.

Die entsprechende Amidobase wird aus der Nitrosubstanz genau in derselben Weise erhalten, wie die oben beschriebene Methylverbindung.

Das Orthoamidotetraäthyldiamidotriphenylmethan krystallisirt aus Benzol in schönen, aus weissen Nadeln zusammengesetzten, kugeligen Aggregaten vom Schmelzpunkt 136°.

Bei der Oxydation zeigt sie ein ganz analoges Verhalten, wie die entsprechende Methylverbindung.

III. Vanillin mit Dimethylanilin.

Das Vanillin wird am besten in dem warmen, überschüssigen Dimethylanilin gelöst und das gepulverte, trockene Chlorzink langsam unter Umrühren zugesetzt. Man erwärmt unter öfterem Umrühren 15—20 Stunden auf dem Wasserbade, später noch 2—3 Stunden auf 105—110° im Oelbade. Man kocht nun die dicke, blauroth gefärbte Schmelze mit Wasser auf, treibt die nicht angegriffenen Materialien mit Wasserdampf ab, die man leicht wiedergewinnen kann. Der beim Erkalten der Flüssigkeit fest werdende Rückstand wird nach Abgiessen der Chlorzinklauge mit Aether ausgeschüttelt. Es hinterbleibt etwas Farbstoff, der vom Aether nicht aufgenommen wird.

Aus der concentrirten Aetherlösung scheiden sich beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels schöne, schwach rosa gefärbte Krystalle ab. Durch Umkrystallisiren aus absolutem Aether werden sie vollkommen rein. Die Substanz schmilzt bei 135—136° zu einer rothen Flüssigkeit. Sie ist leicht löslich in Benzol und Alkohol, schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Aether.

Zur Verbrennung wurde das zweimal aus absolutem Aether krystallisirte und bei 105° getrocknete Präparat verwendet.

	Gefunden	Ber. für $C_{24}H_{28}N_2O_2$
C	76.30	76.59 pCt.
H	7.56	7.45 »

Bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd in schwefelsaurer Lösung oder mit Chloranil in alkoholischer Lösung werden violette Lösungen erhalten, die ähnlich dem von O. Fischer (diese Berichte XIV, 2523) durch Oxydation der Leukobase aus Paraoxybenzaldehyd und Dimethylanilin einen eigenthümlichen Dichroismus zeigen.

Dass dieser Dichroismus der Farblösungen sowohl bei der Leukobase aus Paroxybenzaldehyd, wie auch bei der aus Vanillin erhaltenen dem Einfluss des in Parastellung zum Methan befindlichen Hydroxyls zuzuschreiben ist, ergiebt sich dadurch, dass beide Leukobasen durch Acetylirung des Hydroxyls und Oxydation der entstehenden Acetylleukobasen Farblösungen geben, welche beide dem Malachitgrün sehr nahe stehen und keinen Dichroismus zeigen.

444. O. Fischer und E. Renouf: Zur Kenntniss des Oxypyridins aus Pyridinsulfosäure.

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

(Eingegangen am 13. August.)

Vor Kurzem (diese Berichte XVII, 763) theilten wir mit, dass die Pyridinsulfosäure beim Schmelzen mit Kali in ein neues Oxypyridin übergeht, welches mir als β-Oxypyridin damals kurz beschrieben.

Zur Charakterisirung dieses Körpers haben wir nachträglich noch eine grössere Anzahl von Derivaten desselben dargestellt.

Wir haben in unserer diesbezüglichen Abhandlung angegeben, dass es bei der Kalischmelze schwer ist, den Zeitpunkt der völligen Umsetzung der Sulfosäure zu erkennen. Wir können jetzt nach Anstellung mehrerer grösserer Schmelzen constatiren, dass, wenn die Sulfosäure absolut rein ist, die Beendigung der Reaktion an einer eintretenden Färbung der Schmelze ziemlich scharf zu erkennen ist. Die anfangs hellgelbe Schmelze wird nämlich allmählich dunkler, zuletzt ziemlich plötzlich grünlich, indem sich das grünlichgefärbte Kalisalz des Oxypyridins an der Oberfläche der Schmelze abscheidet.

Wir erwähnten ferner (l. c.) eines in geringer Menge auftretenden Nebenproduktes vom Schmelzpunkt 185°, welches sich durch seine schwere Löslichkeit in Wasser, wie in Benzol vom β-Oxypyridin leicht trennen lässt. Da wir nur sehr wenig (etwa $^1/_2$ g) von dieser Substanz rein erhielten, gelang es noch nicht, ihre Natur endgültig festzustellen, jedoch scheint dieselbe nach einer Analyse ein Dioxypyridin zu sein, welches wahrscheinlich aus einer sehr geringen Beimengung der Pyridinmonosulfosäure an einer Disulfosäure sich bildet.

β-Oxypyridin. Das wiederholt aus Benzol umkrystallisirte Phenol erhöhte seinen Schmelzpunkt gegen die frühere Angabe (123.5°) um einen Grad, so dass wir neuerdings stets 124.5° fanden.

Wie bereits erwähnt, sind die meisten Salze des Oxykörpers leicht löslich. Das Platinsalz wird beim Stehen der concentrirten Lösung über Kalk in schönen gelben Nadeln erhalten, sehr leicht löslich in Wasser und in Alkohol.

Das in Wasser leicht, in absolutem Alkohol schwer lösliche Oxalat bildet gelbliche, weiche Nadeln, welche bei 175° schmelzen. Das Pikrat bildet in Alkohol ziemlich schwerlösliche gelbe Nadeln.

Jodmethylat des Oxypyridins. Wird Oxypyridin mit der berechneten Menge Jodmethyl im zusammengeschmolzenen Rohre eine Stunde auf 100° erhitzt, so findet man beim Erkalten in der Röhre eine rothe harzige Masse abgeschieden, die sich in Wasser und Alkohol sehr leicht löst, dagegen in Aether unlöslich ist. Aus einem Gemenge

von Aether und absolutem Alkohol erhält man das Jodmethylat in langen Nadeln von gelblichweisser Farbe.

	Gefunden	Ber. für C_5H_5NO, CH_3J
J	54.3	53.6 pCt.

Zur Umwandlung in das entsprechende Chlormethylat wurde die wässerige Lösung der Jodverbindung mit feuchtem Silberoxyd entjodet. Das farblose, schwach alkalisch reagirende Filtrat wurde mit Salzsäure versetzt und eingeengt. Versetzt man nun die stark concentrirte Lösung mit einem Gemenge von Alkohol und Aether, so erhält man das Chlormethylat in Form von farblosen Nadeln. Analysirt wurde die Platinverbindung dieses Körpers, welche in Alkohol schwerlöslich ist, aus verdünntem Alkohol in dicken orangefarbenen Prismen krystallisirt.

	Gefunden	Ber. für $(C_6H_8NOCl)_2 + PtCl_4$
Pt	31.2	31.3 pCt.

Aethoxypyridin. Vermischt man die alkoholische Lösung von Oxypyridinkali mit der berechneten Menge von Bromäthyl, so findet bereits beim gelinden Erwärmen der Flüssigkeit Einwirkung unter Abscheidung von Bromkali statt. Man kocht nun noch einige Zeit am Rückflusskühler, säuert mit verdünnter Schwefelsäure schwach an, destillirt den Alkohol ab und treibt nun durch die stark alkalisch gemachte Flüssigkeit Wasserdampf. Die neue Verbindung geht mit den Wasserdämpfen leicht über; sie lässt sich aus dem Destillat, welches man zweckmässig mit Kochsalz sättigt, mittelst Aether extrahiren. Das Aethoxypyridin wird so als ein farbloses Oel erhalten, welches sich an der Luft rasch gelb färbt. Der Körper ist eine starke Base. Analysirt wurde ihr in schönen Prismen krystallisirendes Platinsalz, welches bei 192° schmilzt.

	Gefunden	Ber. für $(C_7H_9NOHCl)_2 + PtCl_4$
Pt	29.90	29.9 pCt.

Acetoxypyridin. Oxypyridin reagirt mit Essigsäureanhydrid lebhaft. Es wurde zur vollständigen Ueberführung das Phenol mit einem Ueberschuss an Essigsäureanhydrid eine halbe Stunde gekocht, darauf alkalisch gemacht und mit Aether extrahirt. Letzterer hinterlässt beim Verdunsten ein gelbes Oel, welches rektificirt bei 210° (uncorr.) siedet. Das reine Acetoxypyridin ist beinahe farblos und besitzt einen eigenthümlichen, schwach an Krausemünze erinnernden Geruch. Der Körper löst sich leicht in Säuren und Wasser. Die wässerige Lösung reagirt neutral. Das salzsaure Salz, sowie dessen Platinverbindung sind in Wasser und Alkohol leicht löslich. Etwas schwerer löslich ist das Oxalat, welches aus Alkohol in warzenförmig gruppirten Nadeln krystallisirt.

Die Analyse des Acetoxypyridins ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_5H_4NOC_2H_3O$
C	61.22	61.3 pCt.
H	5.2	5.1 »

Einwirkung von Brom auf Oxypyridin. Wir erwähnten bereits in unserer letzten Notiz die Entstehung eines eigenthümlichen Bromkörpers bei der Einwirkung von wässerigem Brom auf Oxypyridin. Wir haben nun gefunden, dass der bei 58° schmelzende Bromkörper nichts anderes ist, als das bromwasserstoffsaure Salz eines Dibromoxypyridins.

Oxypyridin wurde in stark verdünnter wässeriger Lösung unter Umschütteln so lange mit Bromwasser versetzt, bis der Bromgeruch dauernd bleibt. Man entfernt sodann mit einigen Tropfen schwefliger Säure den Bromüberschuss und filtrit rasch von etwas Harz ab. Beim Stehen scheidet die Lösung das in Wasser schwer lösliche bromwasserstoffsaure Salz des Dibromoxypyridins ab. Letzteres Salz wird durch Umkrystallisiren aus Wasser in eigenthümlichen, äusserst voluminösen, pilzartigen Gebilden, die aus kleinen, weissen, seideglänzenden Nadeln bestehen, abgeschieden. Der Schmelzpunkt liegt bei 58°.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_3ONBr_2 . HBr$
C	18.05	18.00 pCt.
H	1.1	1.17 »

Bibromoxypyridin. Löst man das erwähnte bromwasserstoffsaure Salz in Soda auf, so lässt sich mit Aether aus dieser Lösung das Dibromid ausziehen. Dasselbe wird rein erhalten durch Krystallisation aus einem Gemenge von Alkohol und Benzol unter Benutzung guter Thierkohle. Das Bromid bildet farblose, weiche Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser, sowie in Alkohol, fast unlöslich in Benzol. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Beim Erhitzen zersetzt sich die Substanz ohne scharfen Schmelzpunkt etwas über 200°.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_3NOBr_2$
Br	63.16	63.24 pCt.

Von den Salzen ist ausser dem erwähnten bromwasserstoffsauren Salz auch das salzsaure schwer löslich; dasselbe gleicht sehr dem ersteren.

Das Sulfat bildet in Alkohol und Wasser leicht lösliche Blättchen. Das Platinsalz krystallisirt in sehr leicht löslichen Blättchen. Das Oxalat bildet in Alkohol sehr schwer lösliche farblose Nadeln. Auch das in gelben Nadeln erhältliche Pikrat ist in Alkohol ziemlich schwer löslich.

Reduktion des Oxypyridins. Beim Behandeln des Körpers in salzsaurer Lösung mit Zinn tritt wie bereits früher erwähnt, nach

Versetzen mit Alkali ein Geruch nach Piperidin auf. Wir haben diesen Versuch nun mit etwas grösseren Mengen Material ausgeführt, ohne dabei jedoch mit Sicherheit Piperidin nachweisen zu können, dahingegen war Ammoniak sicher mit Hülfe seiner Platinverbindung nachzuweisen. Bei weitem der grösste Theil Oxypyridin bleibt jedoch selbst nach tagelangem Reduziren mit Zinn und Salzsäure unverändert. Ebensowenig gelang es, mittelst Natrium und Alkohol eine vollständige Reduktion des Oxypyridins zu Oxypiperidin zu erreichen. Es entstehen hierbei basische Substanzen, die intensiv nach Mäusedreck riechen. Immer war jedoch ein erheblicher Theil von Oxypyridin unverändert geblieben.

Wir hoffen, über die Reduktion des Oxypyridins bei neuen Versuchen bessere Resultate zu erhalten.

---

445. O. Fischer und H. van Loo: Ueber eine eigenthümliche Bildungsweise des Dichinolylins.

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

(Eingegangen am 13. August.)

Gelegentlich seiner Versuche über Orthochinolinsulfosäure bemerkte der Eine von uns (F.), dass diese Säure bei der trocknen Destillation unter starker Entwicklung von schwefliger Säure ein öliges Destillat liefert, welches rasch krystallinisch erstarrt. Die Untersuchung dieser prächtig krystallisirenden Substanz ergab ihre Identität mit β-Dichinolylin, welches Japp und Graham[1]) bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Chinolin, Weidel[2]) bei der Destillation von Cinchoninsäure mit Kalk erhalten hatten.

Unsere Darstellungsmethode des Dichinolylins ist eine sehr einfache und liefert reichlich zehn Procent der Chinolinsulfosäure an reiner Base.

Da wir in den Besitz einer grösseren Quantität Orthochinolinsulfosäure durch die Zuvorkommenheit der Höchster Farbwerke gelangt waren, so haben wir Gelegenheit gehabt, erheblichere Mengen von Dichinolylin zu benutzen, als die ersten Entdecker dieser Base.

---

[1]) Chem. soc. 39, 174; diese Berichte XIV, 1287.

[2]) Monatshefte 2, 501.

Interessant besonders ist der von uns geführte Nachweis, dass bei der Oxydation des β-Dichinolylins weder Cinchoninsäure, noch Orthochinolincarbonsäure, sondern die siebente nach den heutigen Anschauungen mögliche Chinolincarbonsäure erhalten wird, welche wir vorläufig als »Anachinolincarbonsäure« bezeichnen wollen. Sowohl bei der Destillation der Orthochinolinsulfosäure als auch Cinchoninsäure tritt also Umlagerung ein. Dasselbe β-Dichinolylin entsteht ferner in kleinen Mengen neben viel Chinolin bei der trocknen Destillation der Meta- und Parachinolinsulfosäure, scheint daher eine besonders beständige Atomgruppirung zu sein.

Zur Darstellung der Base aus Orthochinolinsulfesäure wurden je 30—40 g scharfgetrockneter Substanz aus geräumigen Retorten destillirt. Man erhitzt zweckmässig wegen Aufschäumens anfangs langsam; es entweichen alsbald Ströme von schwefliger Säure, dann destilliren dicke Oele und rothgefärbte feste Bestandtheile. Das Destillat wird rasch krystallinisch. In der Retorte bleibt viel Kohle zurück.

Zur Reinigung kocht man das Destillat mit verdünnter Schwefelsäure aus, filtrirt heiss und überlässt die rothgefärbe Brühe der Krystallisation. Das schwerlösliche schwefelsaure Salz des Dichinolylins scheidet sich rasch in Form von meist concentrisch gruppirten Nädelchen ab, während das schwefelsaure Chinolin meist in der Mutterlauge bleibt.

Aus der Lösung des schwefelsauren Salzes gewinnt man die Base vermittelst Alkali als gelblich gefärbtes Pulver, welches in Benzol gelöst und mit Thierkohle gekocht wird. Die klare Benzollösung scheidet nun die Base in prächtigen, seideglänzenden Blättchen oder Tafeln ab. Die Benzollösung der noch nicht mit Thierkohle behandelten Substanz besitzt in Folge einer Verunreinigung eine starke grüne Fluorescenz.

Aus einem Kilo Orthochinolinsulfosäure wurden stark 100 g reiner Base gewonnen.

Gefunden bei 100° getrocknet		Ber. für $C_{18}H_{12}N_2$
C	84.32	84.37 pCt.
H	4.66	4.66 »
N	11.02	10.96 »

Das Dichinolylin ist unlöslich in Wasser, in Benzol, Alkohol und Aether in der Kälte wenig löslich, reichlicher in der Wärme. Die kaltgesättigte ätherische Lösung hinterlässt beim langsamen Verdunsten prächtige, vollkommen farblose Prismen.

Hr. Dr. Grünling hatte die Güte, eine vergleichende krystallographische Untersuchung unserer Base mit dem von Prof. v. Lang gemessenen Dichinolylin von Weidel auszuführen, wodurch ebenfalls die Identität beider Substanzen erwiesen wurde.

Den Schmelzpunkt der Base fanden wir in Uebereinstimmung mit Weidel bei 192—193°.

Beim vorsichtigen Erhitzen sublimirt die Base in prächtigen irisirenden Blättchen.

Der Körper besitzt bedeutend schwächere Basicität als Chinolin; seine Salze erleiden beim starken Verdünnen mit Wasser bereits Zersetzung.

Das charakteristische schwefelsaure Salz besitzt die Zusammensetzung $C_{18}H_{12}N_2 + H_2SO_4$.

Das salzsaure Salz krystallisirt in harten, sternförmig gruppirten Nadeln. Das Pikrat krystallisirt aus Benzol in schwerlöslichen gelben Nädelchen. Das Chromat ist sehr schwerlöslich.

Anachinolincarbonsäure. β-Dichinolylin wurde in Eisessiglösung mit der berechneten Menge Chromsäure, die man sehr allmählich zugiebt, längere Zeit gekocht. (Auf 5 g Substanz wurde etwa 15—20 Stunden gekocht.) Verdünnt man die resultirende grüne Lösung stark mit Wasser, so fällt ein flockiger Niederschlag der neuen Säure, der meist noch etwas unverändertes Ausgangsmaterial beigemengt ist. Man zieht die Säure mit Soda aus und krystallisirt sie nach dem Trocknen aus Benzol. Aus diesem Lösungsmittel erhält man sie in schwach gelb gefärbten, concentrisch gruppirten Nädelchen.

Die Säure schmilzt bei 255—257° und erstarrt wieder beim Abkühlen. Einige Grade über den Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt sie sich theilweise in Kohlensäure und Chinolin. Vollständig tritt letztere Zersetzung ein beim Erhitzen mit Kalk- oder Barythydrat.

Die Säure besitzt nach der Analyse, bei 100° getrocknet, die Zusammensetzung $C_{10}H_7NO_2$.

	Gefunden	Berechnet
C	69.29	69.36 pCt.
H	4.15	4.05 »
N	8.20	8.09 »

Die Säure bildet mit concentrirten Mineralsäuren, wie alle Chinolinmonocarbonsäuren, Salze.

Ihr Platinsalz besitzt die Zusammensetzung $(C_{10}H_7NO_2HCl)_2 + PtCl_4$.

	Gefunden	Berechnet
Pt	26.24	26.0 pCt.

Die Alkalisalze der Säure sind leicht löslich. Das Kupfersalz bildet einen lichtgrünen, amorphen Niederschlag, der auch beim Kochen nicht krystallinisch wird.

Das Kalksalz krystallisirt aus Wasser in schönen, seideglänzenden Nadeln. Durch Bleiacetat und Cadmiumchlorid werden in der Lösung des Ammonsalzes amorphe Niederschläge erzeugt.

Nach allen diesen Eigenschaften ist unsere Chinolincarbonsäure verschieden von allen 6 bisher bekannten Monocarbonsäuren des Chinolins. Da man die der Theorie nach möglichen 3 Carbonsäuren, deren Carboxyle sich im Py. befinden, alle kennt und letztere alle verschieden sind von unserer Säure, so muss aller Wahrscheinlichkeit gemäss unsere Säure die vierte mögliche im B. substituirte Carbonsäure sein, da sie sich von allen 3 von Skraup und Schlosser erhaltenen B-Carbonsäuren unterscheidet. Da man letztere bisher bekannten B-Carbonsäuren als Ortho-, Meta- und Parasäuren bezeichnet hat, obschon die Constitution der Metasäure aus Metamidobenzoësäure und Glycerin noch nicht sicher ist, so wollen wir vorläufig unsere Säure als Anachinolincarbonsäure bezeichnen. Letztere kann entweder B 2- oder B 4-Chinolincarbonsäure sein.

Ueber andere Abkömmlinge des Chinolylins, welche durch Einwirkung von Brom, durch Reduktionsmittel u. s. w. entstehen, wollen wir später berichten. Bemerken wollen wir nur noch, dass durch Oxydation der Substanz in schwefelsaurer Lösung mit Chromsäure ein von der Anachinolincarbonsäure gänzlich verschiedenes Oxydationsprodukt entsteht.

Auch gedenken wir einige Versuche anzustellen über die bei der Destillation von anderen Sulfosäuren, wie Naphtalinsulfosäuren, Pyridinsulfosäuren u. s. w., entstehenden Produkte.

---

446. Benno Homolka: Ueber die Einwirkung von Cyankalium auf nitrirte Benzaldehyde.

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

(Eingegangen am 13. August.)

Mehrfache, in den letzten Jahren ausgeführte Untersuchungen haben gezeigt, dass der Eintritt einer Nitrogruppe in das Molekül des Benzaldehyds dessen Fähigkeit, sich mit Aceton [1]) Aldehyd [2]), Brenztraubensäure [3]) und Essigsäureanhydrid [4]) zu condensiren, in keiner Weise beeinträchtigt.

---

[1]) A. Baeyer und V. Drewsen, diese Berichte XV, 2856. — A. Baeyer und P. Becker, diese Berichte XVI, 1968.

[2]) A. Baeyer und V. Drewsen, diese Berichte XV, 2861.

[3]) A. Baeyer und V. Drewsen, diese Berichte XV, 2862.

[4]) Gabriel und Meyer, diese Berichte XIV, 830. — R. Schiff, diese Berichte XI, 1782. — Tiemann u. Oppermann, diese Berichte XIII, 2059.

Hierin liegt jedoch kein allgemeines Gesetz, da z. B. das Vorhandensein einer Nitrogruppe im Benzaldehyd die Bildung eines Benzoïnderivates vermittelst Cyankalium verhindert.

Am einfachsten verläuft die Reaktion beim Paranitrobenzaldehyd; hier wirkt nämlich das Cyankalium wie ein Alkali, es entsteht Paranitrobenzoësäure und ein rothes Harz, welches wahrscheinlich ein weiteres Umwandlungsprodukt des Paranitrobenzylalkohols ist.

Nicht so einfach ist die Reaktion beim Orthonitrobenzaldehyd; dieses wird nämlich durch die Einwirkung von Cyankalium ziemlich glatt in Azoxybenzoësäure übergeführt, was sich durch die Annahme erklären lässt, dass die Nitrogruppe oxydirend auf die in der Orthostellung befindliche Aldehydgruppe einwirkt.

I. Einwirkung von Cyankalium auf Paranitrobenzaldehyd.

Ein Theil Paranitrobenzaldehyd wird mit 20 Theilen Wasser zum Sieden erhitzt und nun in die heisse Flüssigkeit solange von einer kalten, gesättigten Cyankaliumlösung zugesetst, bis sich aller Aldehyd mit dunkelrother Farbe klar gelöst hat. Man lässt nun vollkommen erkalten, wobei sich viel eines rothen, harzartigen Körpers abscheidet; von diesem wird abfiltrirt und aus dem Filtrate die gebildete *p*-Nitrobenzoësäure durch verdünnte Schwefelsäure gefällt. Die erhaltene Säure wird, behufs Reinigung, in verdünntem Ammoniak gelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt, die Säure abermals mit Schwefelsäure gefällt und schliesslich aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

Man erhält so die Säure in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 237—238° und mit allen übrigen Eigenschaften der Paranitrobenzoësäure.

Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_5N_2O_4$
C	50.4	50.3 pCt.
H	3.1	3.0 »

II. Einwirkung von Cyankalium auf Orthonitrobenzaldehyd.

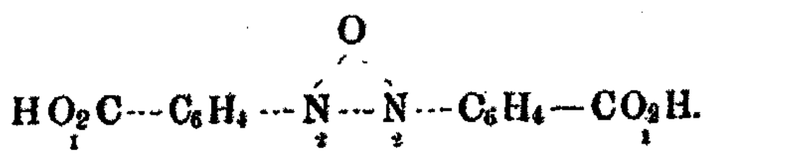
Orthonitrobenzaldehyd wird schon bei längerem Stehen in der Kälte von einer concentrirten Cyankaliumlösung unter Rothfärbung angegriffen, die Reaktion verläuft jedoch auch bei sehr langem Stehen nicht vollständig.

Zweckmässig verfährt man auf folgende Weise:

Man erhitzt einen Theil Orthonitrobenzaldehyd mit 20 Theilen Wasser zum Sieden und versetzt die heisse Flüssigkeit mit concentrirter Cyankaliumlösung, bis vollständige Lösung des Orthonitrobenzaldehyds eingetreten ist. Die mehr oder weniger roth gefärbte Flüssigkeit versetzt man nun mit 2 Volumen Wasser, lässt erkalten und fällt die

gebildete Säure mit verdünnter Schwefelsäure. Zur Reinigung löst man dieselbe wiederholt in Ammoniak, entfärbt die Lösung mit Thierkohle und fällt abermals mit verdünnter Schwefelsäure. Die mit kaltem Wasser sehr gut ausgewaschene Säure wird nun in kochendem, 90procentigen Alkohol gelöst und die heisse Lösung bis zur eintretenden Trübung mit Wasser versetzt. Beim Erkalten krystallisirt die Säure in schwach gelblichen Prismen aus. Aus absolutem Alkohol oder aus Wasser krystallisirt sie in kleinen, fast farblosen Prismen.

Die so erhaltene Säure schmilzt langsam unter Zersetzung zwischen 237 und 242° und erweist sich in allen Eigenschaften vollkommen identisch mit der von P. Griess[1]) beschriebenen Orthoazoxybenzoësäure



$$HO_2C_1 \cdots C_6H_4 \cdots \overset{O}{\overset{\diagup\!\diagdown}{N_2 \cdots N_2}} \cdots C_6H_4 - CO_2H_1.$$

Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{10}N_2O_5$
C	58.5	58.7 pCt.
H	3.7	3.4 »

Der experimentelle Nachweis, dass die beschriebene Säure wirklich die Orthoazoxybenzoësäure sei, wurde dadurch gegeben, dass dieselbe zunächst durch Reduktion in die Orthohydrazobenzoësäure, diese dann durch Oxydation in Orthoazobenzoësäure übergeführt wurde; die beiden erhaltenen Säuren erwiesen sich vollkommen identisch mit den von P. Griess[2]) beschriebenen.

Die Orthohydrazobenzoësäure wurde erhalten durch Reduktion einer concentrirten alkalischen Lösung der Azoxybenzoësäure mit Natriumamalgam. Die mit Essigsäure gefällte Säure wurde aus heissem Alkohol umkrystallisirt und so in kleinen, rundlichen, farblosen Blättchen erhalten. Ihr (noch nicht veröffentlichter) Schmelzpunkt liegt bei 205°.

Zum Zwecke der Darstellung der Orthoazobenzoësäure wurde die Hydrazobenzoësäure in Eisessig gelöst und in der Wärme mit einem Ueberschuss von Natriumnitrit versetzt. Die gelbrothe Lösung wurde mit Wasser verdünnt, worauf beim Erkalten die Orthoazobenzoësäure in schönen gelben Nadeln auskrystallisirte. Sie zeigte den Schmelzpunkt 237—238° und alle Eigenschaften der Griess'schen Orthoazobenzoësäure.

Das weitere Studium der Einwirkung von Cyankalium auf nitrirte Benzaldehyde behalte ich mir vor.

---

[1]) P. Griess, diese Berichte VII, 1611.

[2]) P. Griess, diese Berichte, VII, 1612 und X, 1869—1870.

447. A. W. Hofmann: Fragmentarisches vermischten Inhalts.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLIX.]

(Eingegangen am 13. August.)

Wer sich mit Experimental-Forschungen auf dem Gebiete der Chemie beschäftigt, kommt des Oefteren in die Lage, Erfahrungen einzusammeln, welche sich nicht als Theile in ein geordnetes grösseres Ganze einfügen lassen, gleichwohl aber, da sie immerhin eine gewisse Summe von Zeit und Kraft repräsentiren, verzeichnet zu werden verdienen, wäre es auch nur, um Anderen, die in ähnlicher Richtung arbeiten, den Weg zu kürzen. Von dem angedeuteten Gesichtspunkte aus möchte ich bitten die folgenden Notizen zu betrachten.

1. Einwirkung des Salmiaks auf Glycol bei erhöhter Temperatur.

Man weiss aus Versuchen von Berthelot[1]), dass Aethylalkohol, in geschlossenem Rohre mit Salmiak auf eine Temperatur von 300—400° erhitzt, die Bildung von äthylirten Aminen veranlasst. Die Ausbeute ist aber eine sehr beschränkte, so dass die Reaction für die Darstellung der aliphatischen Alkylamine nicht verwerthet werden kann. Ganz anders gestalten sich die Verhältnisse, wenn man unter den angegebenen Bedingungen die salzsauren Salze der aromatischen Amine auf Alkohol einwirken lässt. Die Alkylirung erfolgt alsdann mit grosser Leichtigkeit, so dass der Process für die industrielle Gewinnung der Methyl- und Aethylaniline allgemein verwendet wird.

Bei Wiederaufnahme älterer Versuche über die Darstellung der Aethylendiamine warf sich die Frage auf, wie sich der Salmiak bei erhöhter Temperatur gegen Glycol verhalten möge.

Zur Beantwortung dieser Frage liess man trockenen Salmiak mit einen Ueberschuss von Glycol — die Röhren wurden mit 4 g Salmiak auf 10—12 g Glycol beschickt — 7 bis 8 Stunden bei einer Temperatur von 180—190° digeriren. Das braune Reactionsproduct, in Wasser gelöst und zur Abscheidung kleiner Mengen theerartiger Producte durch nasses Papier filtrirt, lieferte, mit Alkali versetzt, neben Ammoniak ein braunes Oel, welches sich durch seinen Geruch mit grosser Wahrscheinlichkeit als eine Pyridinbase zu erkennen gab. Zur Reinigung wurde das Basische durch einen Strom Wasserdampf übergetrieben. Man erhielt eine wässerige Flüssigkeit, auf welcher eine dünne

[1]) Berthelot, Ann. ch. phys. (3) XXXVIII, 109.

Schicht farblosen Oeles schwamm. Durch Zusatz von Natriumhydrat vermehrte sich dieselbe, so dass sie abgehoben und der Destillation unterworfen werden konnte. Dass hier eine Pyridinbase vorlag, wurde unzweideutig durch das Verhalten des Oeles gegen Jodmethyl angezeigt: das gebildete Jodid einer Ammoniumbase lieferte beim Erhitzen mit concentrirtem Alkali den stechenden Geruch, welcher den hydralkylirten Pyridinbasen eigenthümlich ist[1]). Die mit Alkali getrocknete Base siedete zwischen 180—185°, Temperaturgrenzen, welche auf eine Base von der Zusammensetzung des Collidins hinwiesen; diese Zusammensetzung wurde durch die Analyse eines ziemlich löslichen und daher mehrfach umkrystallisirten und schliesslich bei 100° getrockneten Platinsalzes unzweifelhaft bestätigt.

Der Formel

$$2[C_8H_{11}N . HCl]PtCl_4$$

entsprechen folgende Werthe:

	Theorie	Versuch	
Platin	30.12	30.19	29.93.

Um die Base mit voller Sicherheit als Collidin zu kennzeichnen, hätte nun eigentlich noch ein Oxydationsversuch gemacht werden müssen, allein bei der Vergleichung der Base mit einer Probe von Collidin, welche nach dem Verfahren von Krämer aus Aethylidenchlorid dargestellt worden war, ergab sich eine solche Uebereinstimmung der Eigenschaften, namentlich auch der Löslichkeit und der Krystallform des Platinsalzes, dass von dem Oxydationsversuche Abstand genommen werden konnte.

Die Bildung des Collidins aus dem Glycol erfolgt nach der Gleichung:

$$4C_2H_6O_2 + H_3N . HCl = C_8H_{11}N . HCl + 8H_2O.$$

Die Umsetzung ist aber keineswegs eine vollständige; es wurden nur etwa 15—20 pCt. der theoretischen Ausbeute an Collidin erhalten.

Die Versuche waren, wie bereits oben angedeutet wurde, in der Erwartung gemacht worden, dass sich in dieser Reaction Aethylendiamin bilden werde; diese Base hat sich indessen nicht auffinden lassen. Man steht hier also einer der Umlagerungen im Molecul gegenüber, wie sie bei Aethylen- und Aethyliden-Verbindungen so oft beobachtet werden, weiss man ja überdies auch, dass das Glycol durch Zinkchlorid in Aethylaldehyd übergeht, welcher sich unter dem Einflusse des Ammoniaks in Collidin umsetzt.

---

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

2. Verhalten des Aethylidenchlorids zum Aethylamin und Amylamin.

Gelegentlich der Darstellung einer grösseren Menge von Collidin nach dem eleganten von G. Krämer[1]) angegebenen Verfahren, nämlich durch Einwirkung von Aethylidenchlorid auf Ammoniak, habe ich ein Paar Versuche über die Einwirkung dieses Chlorids auf primäre Amine angestellt, deren Ergebnisse ich kurz mittheilen will.

Die Reaction zwischen diesen beiden Körpern konnte in zwei verschiedenen Richtungen verlaufen. Entweder die Alkylgruppe wurde bei Bildung der Pyridinbase mitverwerthet, dann musste ein Homologon des Collidins entstehen; oder aber diese Gruppe trat als Alkylchlorid aus, in diesem Falle musste auch das primäre Monamin die Bildung von Collidin veranlassen.

Der Versuch hat gelehrt, dass sich die Reaction im Sinne der letzten Auffassung vollzieht.

Es wurden 10 g Aethylidenchlorid (4 Mol.) und 10 g Aethylamin (9 Mol.) in der bekannten 33procentigen Lösung im zugeschmolzenen Rohre auf 180—200° erhitzt. Nach dem Erkalten zeigte sich auf der wässerigen Lösung eine farblose Schicht, welche sich schon bei gelinder Wärme verflüchtigte und, in einer Kältemischung wieder condensirt, dem Siedepunkte und den übrigen Eigenschaften nach als Aethylchlorid erkannt wurde. Vinylchlorid, welches gleichfalls hätte entstehen können, liess sich nicht auffinden.

Zum Nachweis des dem Chloräthyl complementären Collidins wurde ein Strom Wasserdampf in die alkalisch gewordene Flüssigkeit geleitet und das stark basische Destillat, mit Salzsäure neutralisirt, auf dem Wasserbade verdampft. Das so erhaltene Chlorhydrat erwies sich als ein Gemisch von Salmiak und salzsaurem Triäthylamin. Die Trennung der beiden Basen liess sich leicht in der Form von Platinsalzen bewerkstelligen. Beim Eindampfen der von dem Platinsalmiak abfiltrirten Flüssigkeit entstanden die schönen grossen, rhombischen Krystalle des ausserordentlich löslichen Triäthylamin-Platinsalzes. Der Platinsalmiak enthält 44.17 pCt. Platin; gefunden wurden 43.77 pCt. Dem Platinsalze des Triäthylamins entsprechen 32.08 pCt. Platin; der Versuch ergab 31.96 pCt.

Die durch das Einleiten von Wasserdampf neutral gewordene Flüssigkeit wurde nun zur Trockne verdampft und mit Kalk destillirt; es ging ein basisches Product über, welches durch Destillation leicht in Aethylamin und Collidin getrennt werden konnte. Letzteres, schon durch seinen Siedepunkt und seinen eigenthümlichen Geruch hinlänglich gekennzeichnet, wurde überdies in das schön krystallisirende

[1]) Krämer, diese Berichte III, 262.

Platindoppelsalz verwandelt. Bei 100° getrocknet, lieferte dieses Salz Platinprocente, welche mit denen des Collidin-Platinsalzes

$$2(C_8H_{11}N \,.\, HCl)PtCl_4$$

zusammenfallen:

	Theorie	Versuch
Platin	30.12	30.20.

Die Bildung des Collidins erfolgt nach der Gleichung

$$4\,C_2H_4Cl_2 + 7\,C_2H_5NH_2 = C_8H_{11}N \,.\, HCl + 6\,(C_2H_5NH_2 \,.\, HCl) + C_2H_5Cl.$$

Ammoniak und Triäthylamin erscheinen als Producte einer secundären Umsetzung des salzsauren Aethylamins:

$$3\,(C_2H_5NH_2 \,.\, HCl) = 2\,(H_3N \,.\, HCl) + (C_2H_5)_3N \,.\, HCl.$$

Dass Ammoniak und Triäthylamin im freien Zustande auftraten, mochte durch die Gegenwart eines Ueberschusses von Aethylamin bedingt sein.

Ganz ähnliche Erscheinungen wurden beobachtet, als der Versuch mit Amylamin wiederholt wurde, welches man im wasserfreien Zustande wirken liess. Auch in dieser Reaction wurde Collidin gebildet; Chloramyl konnte indessen nicht nachgewiesen werden, dasselbe hatte offenbar in der Bildung von Diamylamin und zumal Triamylamin, welche als Nebenproducte auftraten, Verwerthung gefunden.

Schliesslich will ich noch bemerken, dass auch bei der Einwirkung von Aethylidenchlorid auf Acetamid Collidin entsteht; gleichzeitig wird Acetylchlorid gebildet.

3. Reaction auf Pyridinbasen.

Vor einigen Jahren[1]) habe ich auf die merkwürdige Umbildung aufmerksam gemacht, welche das Pyridin und die Pyridinbasen im Allgemeinen erleiden, wenn die Verbindungen derselben mit Methyljodid der Einwirkung von Kalium- oder Natriumhydroxyd unterworfen werden. Die Mischung wird durch Ausscheidung einer ulminartigen Materie gebräunt, und es entwickelt sich gleichzeitig ein Dampf von höchst charakteristischem Geruch, der nicht gerade unangenehm ist, aber die Schleimhaut der Nase heftig angreift. Man könnte denken, dass man es mit einer Mischung von Isonitrilen und Senfölen zu thun habe. Dieser Geruch gehört eigenthümlichen wasserstoffreicheren Methylderivaten des Pyridins an, welche noch näher studirt werden müssen. Wie das Jodmethyl wirken die Jodide des Aethyls, Propyls, Butyls und Amyls auf das Pyridin und seine Homologen, allein die in diesen Reactionen gebildeten Körper sind minder flüchtig als die

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

Methylverbindung, so dass der charakteristische Geruch etwas abgeschwächt ist. Man wird sich daher, wenn man den Versuch behufs Erkennung einer Pyridinbase ausführen will, mit Vorliebe des Jodmethyls bedienen. Ein Paar Tropfen der zu untersuchenden Base werden in einer Probirröhre mit der gleichen Menge Jodmethyl zusammen erwärmt und das gebildete Ammoniumjodid alsdann mit etwas gepulvertem Kaliumhydroxyd und wenig Wasser zu einem dicken Brei gemischt. Bei gelindem Erhitzen desselben entwickelt sich sofort der stechende Dampf, dessen Geruch man ebenso sicher wiedererkennt wie den der Isonitrile.

Die Reaction leistet besonders gute Dienste, wenn es sich um den Nachweis minimaler Mengen von Pyridinbasen, zumal der höheren Homologen des Pyridins[1]), handelt, bei welchen der der ganzen Gruppe eigenthümliche Geruch schon wesentlich modificirt erscheint.

Es darf nicht unerwähnt bleiben, dass auch die Chinolinbasen bei ähnlicher Behandlung eigenthümlich riechende Dämpfe liefern; man wird aber niemals in die Lage kommen, sie mit den aus Pyridinbasen sich entwickelnden zu verwechseln.

4. Zur Geschichte des Phosphorstickstoffchlorids.

Der merkwürdige, vor einem halben Jahrhundert von Liebig und Wöhler[2]) bei der Einwirkung von Ammoniak auf Phosphorpentachlorid beobachtete flüchtige Körper ist in der langen seitdem verflossenen Zeit nur selten Gegenstand der Bearbeitung gewesen. Liebig und Wöhler hatten dieser Substanz die Zusammensetzung

$$P_3N_2Cl_5$$

beigelegt. Diese Formel war von Gladstone[3]) bei einer Wiederholung der Liebig-Wöhler'schen Versuche zunächst bestätigt worden. Als aber Laurent[4]) bald darauf mit der ihm eigenthümlichen Divinationsgabe die Ansicht ausgesprochen hatte, das Phosphorstickstoffchlorid werde wohl die Zusammensetzung

$$PNCl_2$$

haben, führte Gladstone in Verbindung mit Holmes[5]) eine neue Analyse aus, deren Ergebnisse denn auch die Laurent'sche Voraussetzung vollkommen bestätigten. Gleichzeitig zeigte aber die von diesen Forschern ausgeführte Gasvolumgewichtsbestimmung, dass die Molecargrösse des Körpers durch die Formel

$$P_3N_3Cl_6$$

---

[1]) Hofmann, diese Berichte XVII, 827.
[2]) Liebig und Wöhler, Ann. Pharm. XI, 146.
[3]) Gladstone, Ann. Chem. Pharm. LXXVI, 74.
[4]) Laurent, Compt. Rend. 1850, Sept. 9.
[5]) Gladstone und Holmes, Chem. Soc. J. [2] II, 275.

dargestellt wird, ein Ausdruck, welcher später von Wichelhaus[1]) bestätigt worden ist.

Die Ursache, weshalb diese interessante Materie nicht öfter bearbeitet worden ist, mag in der Schwierigkeit liegen, welche die Darstellung derselben bietet. Gladstone giebt die Ausbeute zu etwa 6 pCt. des angewendeten Phosphorpentachlorids an; eine viel höhere haben die im hiesigen Laboratorium angestellten Versuche auch nicht ergeben, obwohl der Process in mannichfacher Weise abgeändert worden ist. Die einfachste Methode, den Körper darzustellen, die auch Wichelhaus empfiehlt, besteht in der Sublimation einer Mischung von 1 Gew.-Th. Phosphorpentachlorid mit 2 Gew.-Th. trocknen Salmiaks. Zur Reinigung wird das sublimirte Phosphorstickstoffchlorid mit Wasser gewaschen und mit Wasserdampf übergetrieben.

Es schien zunächst von Interesse, zu versuchen, ob das Chlor in dem Phosphorstickstoffchlorid eines leichten Austausches gegen Atomgruppen anderer Elemente fähig sei. Einige in der angedeuteten Richtung ausgeführte Versuche, welche sich allerdings bis jetzt nur auf das Anilin und ein Paar andere Amine erstrecken, lassen in dieser Beziehung keinen Zweifel.

Verhalten des Phosphorstickstoffchlorids zum Anilin.

Das Chlorid löst sich in Anilin zu einer klaren Flüssigkeit auf, welche aber schnell zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Im Hinblick auf die wahrscheinliche Zusammensetzung des erwarteten Productes hatte man 12 Mol. Anilin auf 1 Mol. des Chlorids in Anwendung gebracht. Um die Reaction zu vervollständigen, wurde die Mischung nach dem Erstarren noch einige Stunden bei 100° digerirt. Auf Zusatz von Wasser zu dem Reactionsproduct löste sich eine erhebliche Menge von chlorwasserstoffsaurem Anilin, während eine in Wasser unlösliche Masse zurückblieb. Bei der Behandlung mit Alkohol lieferte diese Masse eine in dieser Flüssigkeit sehr schwer lösliche krystallinische Verbindung, während eine amorphe Substanz in den Alkohol überging, deren Natur unaufgeklärt geblieben ist. Als bestes Lösungsmittel für die krystallinische Verbindung erwies sich heisser Eisessig, aus dem beim Erkalten oder bei gelindem Verdampfen breite, wohlausgebildete Nadeln anschossen, welche bei 268° schmolzen.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz lieferte Zahlen, welche unzweifelhaft erkennen liessen, dass, der Erwartung gemäss, die Gruppe C_6H_5HN an die Stelle der Chloratome getreten war:

$$P_3N_3Cl_6 + 12C_6H_5NH_2 = P_3N_3(NC_6H_5H)_6 + 6(C_6H_5NH_2 . HCl).$$

[1]) Wichelhaus, diese Berichte III, 163.

	Theorie		Versuch			
C_{36}	432	62.88	62.61	62.70	—	—
H_{36}	36	5.24	5.86	5.59	—	—
P_3	93	13.54	—	—	13.78	—
N_9	126	18.34	—	—	—	18.23
	687	100.00.				

Die Formel

$$P_3N_3(NC_6H_5H)_6$$

setzt voraus, dass die Atomgruppe P_3N_3 unverändert aus dem Chlorid in die Anilinverbindung übergetreten sei, eine Auffassung, die man so lange gelten lassen muss, als keine Gründe für die Annahme einer Spaltung vorliegen.

Man fragt sich bei dieser Gelegenheit, ob nicht die Gruppe P_3N_3 wohl auch noch in anderen Verbindungen auftrete, denen man gewöhnlich eine einfachere Zusammensetzung zuschreibt.

Für das Phospham gilt allgemein die knappe Formel:

$$PN_2H = PNNH.$$

Sollte die Moleculargrösse dieses Körpers, welcher sich bekanntlich bei der Einwirkung des Ammoniaks auf das Phosphorpentachlorid neben dem Phosphorstickstoffchlorid bildet, nicht vielmehr in dem Ausdruck:

$$P_3N_3(NH)_3^{II}$$

gegeben sein? Die Methode, welcher wir die Kenntniss des Moleculargewichts des Phosphorstickstoffchlorids verdanken, ist leider auf das Phospham nicht anwendbar, da sich dieser Körper nicht vergasen lässt.

Solche Betrachtungen laden zu mancherlei Versuchen ein. Ist die angedeutete Auffassung des Phosphams richtig, so darf man mit Zuversicht auch die Existenz einer dem beschriebenen Anilinderivat entsprechenden Ammoniakverbindung $P_3N_3(NH_2)_6$ erwarten, die sich gleichzeitig mit dem Phosphorstickstoffchlorid und dem Phospham bei der Einwirkung des Ammoniaks auf das Phosphorpentachlorid bilden dürfte:

$$3PCl_5 + 3NH_3 = P_3N_3Cl_6 + 9HCl,$$
$$3PCl_5 + 6NH_3 = P_3N_3(NH)_3^{II} + 15HCl,$$
$$3PCl_5 + 9NH_3 = P_3N_3(NH_2)_6 + 15HCl. \quad (?)$$

Ebenso wird man nicht vergeblich nach einer das Phospham repräsentirenden Anilinverbindung:

$$P_3N_3(NC_6H_5)_3^{II}$$

suchen. Möglich, dass diese Verbindung in der oben erwähnten, gleichzeitig neben der krystallinischen Substanz entstehenden amorphen Materie bereits vorliegt. Oder aber man wird sie aus dem krystallisirten Anilinderivat durch die Einwirkung der Wärme erhalten:

$$P_3N_3(NC_6H_5H)_6 = P_3N_3(NC_6H_5)_3^{II} + 3C_6H_5NH_2.$$

In der That entwickelt das genannte Derivat beim Erhitzen reichliche Mengen von Anilin, während eine harzartige Materie zurückbleibt. Endlich scheint es nicht unwahrscheinlich, dass sich das Anilinphospham durch die Einwirkung des Phosphorstickstoffchlorids auf die krystallisirte Anilinverbindung wird gewinnen lassen:

$$P_3N_3(NC_6H_5H)_6 + P_3N_3Cl_3 = 2[P_3N_3(NC_6H_5)_3^{\text{III}}] + 6HCl.$$

Es braucht kaum bemerkt zu werden, dass andere Amine sich gegen das Phosphorstickstoffchlorid ähnlich verhalten wie das Anilin.

Der Versuch ist mit dem Paratoluidin angestellt worden. Die Erscheinungen sind den bei dem Anilin wahrgenommenen vollkommen analog. Auch in diesem Falle beobachtet man die Bildung einer amorphen und einer krystallinischen Substanz; letztere schmilzt bei ungefähr 243°.

Wasserfreies Piperidin wirkt mit grosser Heftigkeit auf das Phosphorstickstoffchlorid. Die flüssige Base erhitzt sich zum Sieden und erstarrt nach dem Erkalten zu einer Mischung von salzsaurem Piperidin und einer amorphen, in Wasser unlöslichen, in Alkohol leicht löslichen Materie. Eine in Alkohol schwer lösliche, krystallinische Substanz wurde nicht beobachtet.

Bei den Versuchen über Collidinbildung und über das Phosphorstickstoffchlorid hab' ich mich der Hülfe des Hrn. Dr. S. Ruhemann zu erfreuen gehabt, wofür ich ihm meinen besten Dank ausspreche.

5. Ueber tetramethylirtes Amidobenzol.

Bei der Darstellung des starren Cumidins, welche behufs Gewinnung werthvoller Azofarbstoffe von der Gesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin in grösstem Maassstabe ausgeführt wird, entstehen zahlreiche basische Nebenproducte, welche bei einer höheren Temperatur als die Cumidine sieden. In den Werkstätten der genannten Gesellschaft hatten sich sehr erhebliche Mengen dieser Nebenproducte angesammelt, welche mir Hr. Dr. Martius zur Verfügung stellte. Die Untersuchung dieser Producte schien mir von Interesse, da sie die früher in ähnlicher Richtung unternommenen Arbeiten zu ergänzen versprach. Ich will nicht unterlassen hinzuzufügen, dass diese Untersuchung sehr dankenswerth durch eine Fractionirung der Producte im Grossen erleichtert worden ist, welche die HHrn. F. Oppenheim und F. Kleinschmidt die Güte gehabt haben, in der Rummelsburger Abtheilung der Anilinwerke ausführen zu lassen. Ich war auf diese Weise in den Besitz grösserer Mengen eines zwischen 240° und 300° siedenden Oeles gelangt.

Da das starre Cumidin durch die Einwirkung des Methylalkohols auf die salzsauren Xylidine gewonnen wird, so lag es nahe, in diesem Oele die höheren methylirten Homologen des Cumidins zu suchen, also zunächst tetramethylirte Verbindungen und schliesslich die pentamethylirte Base, die ich schon früher auf anderem Wege gewonnen habe.

Ich will heute nur eine der zahlreichen Verbindungen, welche in demselben enthalten sind, näher charakterisiren.

Durch mehrfaches Fractioniren war eine ziemlich constant zwischen 250° und 270° siedende, schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit erhalten worden, welche sowohl mit Salpetersäure als auch mit Salzsäure krystallinisch erstarrte. Man beobachtete aber, dass sich mit Salpetersäure weniger Krystalle bildeten als mit Salzsäure, so dass die Behandlung mit erstgenannter Säure eine Trennung in Aussicht stellte. Wirklich zeigte sich bei der Ausführung des Versuchs im Grossen, dass die Salpetersäure zwei verschiedene Salze bildete, ein krystallinisches und ein als schwere Flüssigkeit sich ausscheidendes, welche sich leicht durch die Saugpumpe von einander trennen liessen.

Das starre Nitrat wurde nun mehrfach umkrystallisirt und mit Natronlauge zerlegt. Die abgeschiedene Base siedete zwischen 250 und 260°; es lag also noch keine ganz reine Substanz vor, obwohl die Hauptmenge bei 252—253° überging. Die Analyse eines schön krystallisirten, bei 100° getrockneten Chlorhydrats zeigte indessen, dass man es mit einer tetramethylirten Verbindung zu thun hatte. Der Formel

$$C_6H(CH_3)_4NH_2 . HCl = C_{10}H_{16}NCl$$

entsprechen:

	Theorie	Versuch
Chlor	19.13	19.06.

Hiermit stimmte auch der Platingehalt verschiedener Platinsalze der zwischen 252 und 253° übergehenden Fraction. Diese Salze werden besonders schön erhalten, wenn man die salzsaure Lösung vor dem Platinzusatz mit Alkohol versetzt. Die Krystalle können ohne Veränderung bei 100° getrocknet werden.

	Theorie	Versuch		
Platinprocente	27.74	27.65	27.64	27.72.

Im völlig reinen Zustande wurde die Base aus dem weiter unten zu erwähnenden schön krystallisirten Senföle abgeschieden. Sie stellt ein farbloses Oel dar, welches bei 24° das Volumgewicht 0.978 besitzt. Sie erstarrt bei 11° zu einer weissen Krystallmasse, welche sich bei 14° wieder verflüssigt. Der Siedepunkt liegt bei 252—253°.

Die tetramethylirte Base, wie sich alsbald durch die Isonitrilreaction zu erkennen giebt, ist ein primäres Amin. Wie sämmtliche

im Benzolkern alkylirte Aniline liefert sie mit den Säuren gut krystallisirte Salze, welche in heissem Wasser leicht, in kaltem schwieriger löslich sind. Die Löslichkeit wird namentlich auch durch die Gegenwart freier Säuren beeinträchtigt.

Bisher sind nur einige der zunächst liegenden Derivate der tetramethylirten Base dargestellt und untersucht worden.

Dimethylverbindung. Digerirt man die Base mit einem Ueberschuss von Jodmethyl und Natriumhydrat in alkoholischer Lösung einige Zeit auf dem Wasserbade, so entsteht die dimethylirte Base, welche nach dem Verdunsten des Alkohols mit Wasserdampf übergetrieben wird. Mit Alkali entwässert, stellt sie eine farblose Flüssigkeit dar, welche bei 236—238° siedet. Bemerkenswerth ist die Erniedrigung des Siedepunkts von beiläufig 15° durch den Eintritt von 2 Methylgruppen in die Amidogruppe. Ich hab' indessen Aehnliches schon früher bei der Umwandlung des Orthotoluidins in die dimethylirte Verbindung beobachtet. Das Orthotoluidin siedet bei 198°, die Dimethylverbindung bei 183° [1]).

Die Formel

$$C_6H(CH_3)_4N(CH_3)_2 = C_{12}H_{19}N$$

wurde durch die Analyse eines schön krystallisirten Platinsalzes festgestellt:

	Theorie	Versuch
Platin	25.72	25.65.

Isonitril. Es lässt sich mit Leichtigkeit erhalten. 1 Gew.-Th. Base, 1 Gew.-Th. Chloroform und 1 Gew.-Th. Kaliumhydroxyd (in Alkohol gelöst) werden auf dem Wasserbade bis zum Eintreten der Reaction erwärmt. Nach der Verdünnung mit Wasser wird die Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt und der ätherische Auszug durch Waschen mit verdünnter Schwefelsäure von unzersetzt gebliebener Base befreit. Bei dem Verdunsten des Aethers bleibt das Isonitril als gelbes Oel zurück, welches beim Reiben erstarrt. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol wird es weiss und schmilzt dann bei 51°. Es wurden ungefähr 30 pCt. der theoretischen Ausbeute an reiner Substanz gewonnen. Der Körper, welcher noch in nur wenig vermindertem Grade den furchtbaren Geruch des Isonitrils des Anilins besitzt, geht durch Destillation in das

Nitril über. Wird das Isonitril auf etwa 240° erhitzt, so tritt plötzlich eine heftige Reaction ein, die Temperatur steigt, und bei 260° destillirt das Nitril, welches in der Vorlage alsbald krystallinisch erstarrt. Nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man es

---

[1]) Hofmann, diese Berichte V, 704 und Thomsen, diese Berichte X, 1582.

von dem constanten Schmelzpunkt 68—69°. Bei der Analyse wurden Zahlen erhalten, welche der Formel

$$C_{10}H_{13}CN = C_{11}H_{13}N$$

entsprechen.

		Theorie	Versuch
C_{11}	132	83.02	82.72
H_{13}	13	8.18	8.12
N	14	8.80	—
	159	100.00.	

Bemerkenswerth ist die Stabilität dieses Nitrils. Vergeblich hat man bisher versucht, die demselben entsprechende Säure

$$C_{10}H_{13}.COOH = C_{11}H_{14}O_2$$

zu gewinnen, indem man den Körper unter Druck mit Salzsäure behandelte. Die Mischung kann stundenlang bei 200° digerirt werden, ohne dass sich das Nitril verändert. Steigert man die Temperatur bis auf 250°, so erfolgt allerdings eine vollständige Zerlegung. Man erhält aber nicht die Säure, sondern den derselben entsprechenden

Kohlenwasserstoff. Dass die Reaction über die Säure hinweg gegangen sei, erkennt man alsbald an der Kohlensäure, welche beim Oeffnen der Digestionsröhren mit Heftigkeit entweicht. Der auf diese Weise entstandene Kohlenwasserstoff hat die Zusammensetzung

$$C_{10}H_{14}.$$

		Theorie	Versuch
C_{10}	120	89.55	89.25
H_{14}	14	10.45	10.47
	134	100.00.	

Es sind bereits zwei Tetramethylbenzole bekannt, das starre symmetrische Durol, von Fittig und Jannasch [1]) aus dem Brompseudocumol, und ein unsymmetrisches flüssiges β-Durol von Letzterem [2]) aus Brommesitylen mittelst Jodmethyl und Natrium dargestellt. Letzteres siedet bei 195—197°, also etwas höher als der oben beschriebene Kohlenwasserstoff. Es bedarf weiterer Untersuchungen, um festzustellen, ob beide identisch sind.

Senföl. Digerirt man die Base am Rückflusskühler mit Schwefelkohlenstoff, so entsteht unter Schwefelwasserstoffentwickelung gleichzeitig das Senföl und der geschwefelte Harnstoff der Reihe. Wird das Reactionsproduct mit Wasserdampf behandelt, so geht ersteres über, während letzterer zurückbleibt. Man kann aber durch Hinzufügung von etwas Kaliumhydroxyd den Process so leiten, dass sich

[1]) Fittig und Jannasch, Zeitschr. N. F. 1870, 161.
[2]) Jannasch, diese Berichte VIII, 356.

fast ausschliesslich Senföl bildet. Diese Verbindung ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol schmilzt sie constant bei 65°. Die Zusammensetzung

$$C_6H(CH_3)_4NCS = C_{11}H_{13}NS$$

wurde durch eine Schwefelbestimmung festgestellt.

	Theorie	Versuch
Schwefel	16.85	16.75.

Mit gepulvertem Alkali gemischt der Destillation unterworfen, liefert das Senföl neben Carbonat und Sulfid die Base, welche man auf diese Weise sehr rein erhält. Mit den Aminen verbindet sich das Senföl leicht zu Sulfoharnstoffen. Wie bereits bemerkt, entsteht der *Sulfoharnstoff*, wenn die Base mit Schwefelkohlenstoff ohne Alkali erwärmt wird. Bequemer wird er durch längere Digestion der Base mit dem Senföl gewonnen. Er besitzt die charakteristischen Eigenschaften, zumal auch den bitteren Geschmack der Sulfoharnstoffe. Aus Alkohol, in dem er schwer löslich ist, krystallisirt er in vierseitigen Platten, welche bei 278° schmelzen.

Die Formel

$$CS\begin{matrix}<NC_6H(CH_3)_4H \\ NC_6H(CH_3)_4H\end{matrix} = C_{21}H_{26}N_2S$$

wurde durch eine Schwefelbestimmung bestätigt.

	Theorie	Versuch
Schwefel	9.41	9.74.

Phenol. Der Uebergang erfolgt mit grosser Leichtigkeit. Leitet man durch eine Lösung von 15 Gew.-Th. Base in einer Mischung von 500 Gew.-Th. Wasser und 10 Gew.-Th. Schwefelsäure nach Hinzufügung von 8 Gew.-Th. Kaliumnitrit einen Strom von Wasserdampf, so geht das Phenol alsbald als eine farblose Flüssigkeit über, welche schnell zu weissen Krystallen erstarrt. Diese Krystalle schmelzen bei 80—81°; durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird der Schmelzpunkt nicht mehr verändert. Diese schöne Substanz hat die allgemeinen Charaktere der Phenole. Wird die wässerige Lösung mit Braunstein und Schwefelsäure destillirt, so entsteht ein Chinon, welches genauer untersucht werden soll.

Die Formel

$$C_6H(CH_3)_4OH = C_{10}H_{14}O$$

verlangt folgende Werthe:

	Theorie		Versuch
C_{10}	120	80.00	79.96
H_{14}	14	9.33	9.42
O	16	10.67	—
	150	100.00.	

6. Umwandlung aromatischer Amine in Aether der Phenole.

In der Notiz über das tetramethylirte Amidobenzol (vergl. S. 1912) ist des dieser Base entsprechenden Kohlenwasserstoffs gedacht worden, welcher durch Einwirkung der Salzsäure bei hoher Temperatur auf das Nitril gewonnen wurde. Diese Gewinnungsweise ist aber umständlich, und da man zur besseren Charakterisirung des Kohlenwasserstoffs grösserer Mengen bedurfte, so sollte derselbe direct aus der Base durch Umwandlung in die Diazoverbindung und Zerlegung derselben durch Alkohol nach der Methode von Griess dargestellt werden.

Bei Ausführung des Versuches war man erstaunt, statt des Kohlenwasserstoffs eine höher siedende Verbindung zu erhalten. Man hatte bei diesem Versuch 15 Gew.-Th. Base, 10 Gew.-Th. Schwefelsäure, 150 Gew.-Th. Alkohol und 8.5 Gew.-Th. Kaliumnitrit angewendet. Nach beendigter Reaction war der Alkohol verdunstet und durch die rückständige Flüssigkeit Wasserdampf geleitet worden, welcher ein mit Krystallen durchsetztes aromatisches Oel übergeführt hatte. Die Krystalle waren alsbald als Phenol erkannt und durch Behandlung mit Alkali entfernt worden. Die aromatische Flüssigkeit wurde getrocknet und über kaustischen Baryt rectificirt. Sie siedete constant bei 236—237°, konnte also der Kohlenwasserstoff, dessen Siedepunkt bei 192—193° liegt, nicht sein. Die Analyse, bei welcher allerdings ein kleiner Verlust stattfand, wies unzweideutig auf den Aethyläther des tetramethylirten Phenols hin, dessen Bildung im Uebrigen leicht verständlich war.

Der Formel

$$C_6H(CH_3)_4OC_2H_5 = C_{12}H_{18}O$$

entsprechen folgende Werthe:

	Theorie		Versuch
C_{12}	144	80.89	80.21
H_{18}	18	10.11	9.86
O	16	9.00	—
	178	100.00.	

Bei einer Wiederholung der Operation wurden ähnliche Ergebnisse beobachtet.

Um zu erfahren, ob die Bildung von Phenoläthern unter diesen Umständen eine allgemeinere sei, wurde derselbe Versuch mit dem starren Cumidin angestellt, von dem mir Hr. Martius zum Zweck einer eingehenderen Untersuchung grössere Mengen freundlichst zur Verfügung gestellt hatte. Die Verhältnisse wurden ähnlich gewählt und dieselben Bedingungen eingehalten wie bei dem Versuche mit der

tetramethylirten Base. Das Ergebniss war ein den Erwartungen entsprechendes. Es waren reichliche Mengen des Aethyläthers des Phenols entstanden, welche, nach Entfernung von etwas gleichzeitig gebildetem Phenol durch Behandlung mit Natronlauge und nach mehrmaliger Rectification über kaustischen Baryt, den constanten Siedepunkt 223—224° zeigten. Der Aether ist eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit von angenehmem aromatischen Geruch; er ist leichter wie Wasser. Mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 200° erhitzt, spaltet er sich in das Phenol und Chloräthyl, welches beim Oeffnen der Röhren in Strömen entweicht.

Die Verbindung

$$C_6H_2(CH_3)_3OC_2H_5 = C_{11}H_{16}O$$

verlangt folgende Werthe:

		Theorie	Versuch
C_{11}	132	80.48	80.00
H_{16}	16	9.76	9.68
O	16	9.76	—
	164	100.00.	

Bei mehreren Versuchen wurden zwischen 30 und 40 pCt. der angewendeten Menge Cumidins an Aether gewonnen. Da sich gleichzeitig kaum Spuren eines Kohlenwasserstoffs und nur verhältnissmässig wenig Phenol gebildet hatte, so musste noch ein anderes Product entstanden sein. Dies fand sich auch bald, als der harzige Rückstand, welcher nach dem Uebertreiben des Aethers mittelst Wasserdampf zurückgeblieben war, untersucht wurde. Derselbe zeigte nachgerade krystallinisches Gefüge. Mit Alkohol behandelt, hinterliess derselbe eine weisse, schwerlösliche, krystallinische Materie, welche den Schmelzpunkt 173° zeigte. Sie ist identisch mit einem, vor Kurzem von Hrn. stud. Karl Auwers im hiesigen Laboratorium bei der Darstellung des Phenols des starren Cumidins aufgefundenen Körper, über welchen derselbe demnächst berichten wird.

Man konnte nicht zweifeln, dass die Gegenwart anderer Alkohole bei der Diazotirung der Amine in gleicher Weise die Bildung von Phenoläthern bedingen werde.

Wurde bei der Behandlung des schwefelsauren Cumidins mit Kaliumnitrit statt des Aethylalkohols Methylalkohol zugesetzt, so entstand der Methyläther des Phenols, eine Flüssigkeit, die der Aethylverbindung sehr ähnlich ist. Er siedet bei 213—214°. Es wurden zwischen 40 und 50 pCt. des verwendeten Cumidins an Methyläther erhalten.

Bei der Analyse wurden die der Formel

$$C_6H_2(CH_3)_3OCH_3 = C_{10}H_{14}O$$

entsprechenden Werthe gefunden:

	Theorie		Versuch
C_{10}	120	80.00	79.98
H_{14}	14	9.33	9.68
O	16	10.67	—
	150	100.00.	

Der Versuch wurde endlich auch noch mit Amylalkohol angestellt, welcher ohne jede Schwierigkeit einen bei 265—266° siedenden Aether lieferte. Die Ausbeute ist in diesem Falle noch höher, was indessen theilweise auch durch das höhere Moleculargewicht des Amylalkohols bedingt sein mag. Es wurden nicht weniger als 60 pCt. des angewendeten Cumidins erhalten.

Angesichts dieser Ergebnisse lag es nahe, auch andere Amine in der gedachten Richtung zu untersuchen, zunächst begreiflicher Weise das Anilin und die Toluidine. Ich habe in der That in allen Fällen die Aether erhalten. Anisol und Phenetol liessen sich auf diese Weise in erheblicher Menge gewinnen. Die Ausbeuten waren aber ungleich niedriger als bei den kohlenstoffreicheren Aminen.

Die Bildung der Phenoläther unter den angedeuteten Bedingungen scheint daher eine ganz allgemeine zu sein, und es wäre auffallend gewesen, wenn sie bei der umfassenden Verwerthung des Diazotirungsprocesses bisher unbeachtet geblieben waren. Ich dachte natürlich zunächst, dass Griess dieser Aetherbildung begegnet sein müsse, habe aber bei ihm keine Angaben finden können. In seiner klassischen Abhandlung [1]) über die Veränderungen des Diazobenzols unter dem Einflusse von Reagentien wird unter den Umbildungsproducten durch die Einwirkung des Alkohols neben verschiedenen Nitroproducten des Phenols nur noch das Benzol genannt. Auf diese Angabe der Benzolbildung hin, welche ich übrigens in jeder Beziehung bestätigen kann, wird Behandlung einer Diazoverbindung mit Alkohol als allgemeine Darstellungsweise der Kohlenwasserstoffe aus den Aminen angegeben, während der Aetherbildung gar nicht gedacht wird.

Bei einer sorgfältigen Umschau in der Literatur findet man indessen, dass Aetherbildung bei der Erzeugung von Diazoverbindungen in Gegenwart von Alkoholen gleichwohl schon mehrfach beobachtet worden ist. Hier mag zunächst daran erinnert werden, dass Hoffmeister [2]) bei der Einwirkung von Phenol auf schwefelsaures Diazobenzol stets

[1]) Griess, Ann. Chem. Pharm. CXXXVII, 39.
[2]) Hoffmeister, Ann. Chem. Pharm. CLIX, 194.

einer gewissen Menge Phenyläther begegnet ist. Die Ausbeute war allerdings eine verschwindend kleine (kaum ½ pCt.). Später ist Fittica[1]) auf dieselbe Reaction gestossen, als er die der Metamidobenzoësäure entsprechende schwefelsaure Diazoverbindung statt mit Wasser mit Alkohol zerlegte. Er erhielt statt Oxybenzoësäure Aethyloxybenzoësäure. Endlich sind derartige Aetherbildungen noch jüngst erst von G. Schultz[2]) mitgetheilt worden. Bei der Behandlung der alkoholischen Lösungen verschiedener Tolidine mit salpetriger Säure erhielt derselbe neben Kohlenwasserstoffen stets erhebliche Mengen der Aethyläther von Dikresolen.

Schliesslich ist es mir eine angenehme Pflicht, Hrn. Dr. J. Frentzel für seine Hülfe bei Ausführung der Versuche über das tetramethylirte Amidobenzol und über den Phenoläther meinen verbindlichen Dank zu sagen.

7. Umwandlung aliphatischer primärer Alkylamine durch alkalische Bromlösung in die entsprechenden Nitrile.

In einer vor Kurzem[3]) veröffentlichten kleinen Arbeit habe ich gezeigt, dass die Amide der höheren Glieder der aliphatischen Reihen durch alkalische Bromlösung in die Nitrile der nächsten kohlenstoffärmeren Reihen übergeführt werden. Aus dem Nonoxylamid z. B. entsteht auf diese Weise Octonitril:

$$C_8H_{17}CO, NH_2 + 3BrBr + 8NaHO = C_7H_{15}CN + 6NaBr + Na_2CO_3 + 6H_2O.$$

Das gleichzeitige Auftreten von Aminen in dieser Reaction liess es wahrscheinlich erscheinen, dass der Nitrilbildung die Erzeugung eines Amins von gleichem Kohlenstoffgehalte vorausgehe. In dem gedachten Processe würde sich also in erster Linie Octylamin erzeugen. Dass dem wirklich so sei, dafür spricht die Leichtigkeit, mit welcher aus Octylamin bei der Behandlung mit Brom in alkalischer Lösung Octonitril entsteht.

In einer schon vor einigen Jahren[4]) veröffentlichten Notiz ist bereits die Umwandlung der primären aliphatischen Monamine in monoalkylirte Bromstickstoffe durch alkalische Bromlösung erwähnt worden. Das Octylamin liefert unter diesen Umständen die Verbindung

$$C_8H_{17}NBr_2,$$

[1]) Fittica, diese Berichte XI, 1209.
[2]) G. Schultz, diese Berichte XVII, 468 und 475.
[3]) Hofmann, diese Berichte XVII, 1406.
[4]) Hofmann, diese Berichte XVI, 558.

welche als schweres Oel zu Boden sinkt. Kocht man dieses Oel mit überschüssiger Natronlauge, so erfolgt eine heftige Reaction, und die nunmehr auf der Oberfläche schwimmende ölige Verbindung ist nichts anderes als Octonitril.

Bei der Bildung von Octonitril aus Nonoxylamid hat man also nicht weniger als drei auf einander folgende Phasen zu unterscheiden:

1. $C_8H_{17}CO, NH_2 + BrBr + 4NaHO = C_8H_{17}NH_2 + 2NaBr + Na_2CO_3 + 2H_2O.$
2. $C_8H_{17}NH_2 + 2BrBr + 2NaHO = C_8H_{17}NBr_2 + 2NaBr + 2H_2O.$
3. $C_8H_{17}NBr_2 + 2NaHO = C_7H_{15}CN + 2NaBr + 2H_2O.$

Man hat es hier, wie man sieht, mit einer Art umgekehrter Mendius'scher Reaction zu thun. In dieser Reaction geht das Nitril unter Fixirung von 4 At. Wasserstoff in das primäre Amin über; unter dem Einfluss einer alkalischen Bromlösung werden diese 4 At. Wasserstoff in der Form von Bromwasserstoff wieder eliminirt und das Nitril zurückgebildet.

Die Umwandlung der Amine in die Nitrile von gleichem Kohlenstoffgehalt, welche sich in den höheren Reihen mit Leichtigkeit vollzieht, lässt sich in den Aminen der niederen Reihen nicht mehr mit Sicherheit verfolgen. Von der fünften Reihe abwärts erhält man nur noch kleine Mengen von Nitrilen, und schliesslich hört die Nitrilbildung scheinbar ganz auf. Da sich aber nachweislich in jedem Falle aus dem Amin ein alkylirter Bromstickstoff erzeugt, so darf man wohl annehmen, dass sich auch hier aus diesem zunächst das Nitril bilden werde, welches aber, weit zersetzlicher als die kohlenstoffreicheren Verbindungen, schnell in Säure und Ammoniak übergeht. Das den primären Aminen, wenn sie durch die Einwirkung alkalischer Bromlösung auf Säureamide gewonnen worden sind, beigemischte Ammoniak[1]) dürfte wesentlich aus dieser Quelle stammen.

Die Ueberführung der Amine in Nitrile von gleichem Kohlenstoffgehalt kann bei der Untersuchung dieser Klasse von Körpern gelegentlich willkommene Dienste leisten, zumal wenn man genöthigt ist, in kleinem Maassstabe zu arbeiten. Hat man bei der Behandlung eines Amins mit alkalischer Bromlösung ein Nitril erhalten, so lässt sich dieses durch die Einwirkung concentrirter Schwefelsäure in das zugehörige Amid verwandeln, dessen Schmelzpunkt möglicher Weise über die Natur des betreffenden Amins alsbald erwünschten Aufschluss giebt.

8. Ueber Dinaphtylsulfon.

In den Werkstätten der Gesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin werden grosse Mengen von Naphtalinsulfosäure behufs Gewinnung der

[1]) Hofmann, diese Berichte XV, 766.

Naphtole dargestellt. In dem für die Umwandlung der Sulfonsäure in Calciumsalz überschüssig zugesetzten Kalk hat Dr. Martius neben Naphtalin eine krystallinische Materie beobachtet, welche er mir zur Untersuchung sandte.

Man konnte kaum einen Zweifel hegen, dass hier die von Stenhouse und Groves [1]) beschriebenen Dinaphtylsulfone vorlagen. Der Versuch hat dies denn auch ohne weiteres bestätigt.

Als man das Rohproduct, grau gefärbte harte Stücke darstellend, nach dem Pulverisiren, um den Kalk zu entfernen, mit Salzsäure behandelte, blieben die Sulfone mit viel Naphtalin gemischt zurück. Letzteres wurde durch einen anhaltenden Wasserdampfstrom entfernt; der Rückstand erwies sich als ein Gemenge der von den beiden genannten Chemikern aufgefundenen Sulfone. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem Alkohol liess sich leicht ein bei 178—179° schmelzender, in glänzenden weissen Nadeln krystallisirender Körper isoliren, offenbar das β-Dinaphtylsulfon, dessen Schmelzpunkt Stenhouse und Groves bei 177° gefunden haben. Zum Ueberfluss wurde die Substanz noch durch die Analyse identificirt. Die Formel

$$(C_{10}H_7)_2SO_2 = C_{20}H_{14}SO_2$$

verlangt

	Theorie	Versuch	
Kohlenstoff	75.47	75.36	75.12
Wasserstoff	4.40	4.32	4.44.

Das β-Dinaphtylsulfon war in dem untersuchten Producte vorwaltend, aber auch das bei 123° schmelzende α-Dinaphtylsulfon von Stenhouse und Groves konnte, obwohl weniger leicht, aus dem niedriger schmelzenden Producte isolirt werden. Ich habe der trefflichen Beschreibung, welche die Genannten von beiden Substanzen gegeben, nichts hinzuzufügen.

Ich hatte gehofft, dass sich das centnerweise zur Verfügung stehende Nebenproduct als eine ergiebige Quelle für die Gewinnung der Dinaphtylsulfone, welche noch nicht eingehender untersucht worden sind, erweisen werde: allein die Gegenwart sehr grosser Mengen von Kalk und Naphtalin erschweren die Reindarstellung. Immerhin schien es angezeigt auf dieses Nebenproduct hinzuweisen.

9. Kaffeesäure im Schierling.

Angesichts der unverkennbaren Aehnlichkeit sowohl in der Zusammensetzung als auch im chemischen Verhalten, welche die Forschung zwischen dem Conydrin und dem Tropin nachgewiesen hat, warf sich die Frage auf, ob nicht ersteres gerade so wie letzteres

[1]) Stenhouse und Groves, diese Berichte IX, 682.

im Organismus der Pflanze mit einer Säure verbunden vorkomme. Es war zu untersuchen, ob im Schierling eine dem Atropin der Tollkirsche entsprechende Verbindung vorhanden sei, welche mit den Elementen des Wassers auf der einen Seite Conydrin, auf der anderen Seite eine Säure liefert, gerade wie das Atropin unter ähnlichen Bedingungen in Tropin und Tropasäure übergeht.

Im Sinne dieser Betrachtung habe ich Hrn. Wilh. Merck gebeten, nach einer solchen Materie in den Laugen zu fahnden, aus welchen in seinen Werkstätten Coniin und Conydrin gewonnen werden.

Dieser Bitte hat Hr. Merck mit einer Bereitwilligkeit, für die ich ihm nicht dankbar genug sein kann, entsprochen. Schon nach wenigen Wochen erhielt ich von ihm einen noch stark gefärbten und mit harzigen Substanzen vermischten krystallinischen Körper von sauren Eigenschaften. Derselbe war auf die Weise gewonnen worden, dass man nach dem Uebertreiben des Coniins und Conydrins die alkalischen Laugen mit Säure übersättigt und mit Aether behandelt hatte. Aus der ätherischen Lösung hatte sich beim Verdunsten der Körper ausgeschieden.

Die Säure liess sich durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem Wasser, schliesslich unter Zusatz von etwas Thierkohle, leicht reinigen. Auf diese Weise wurden Blättchen von gelblicher Farbe erhalten, welche in der Nähe von 213° unter Bräunung und beginnender Zersetzung schmolzen. Die Säure löst sich leicht in Wasser und Alkohol; diese Lösungen nehmen, mit Eisenchlorid versetzt, eine grasgrüne Färbung an, welche auf Zusatz von etwas Natriumcarbonat in rothviolett umschlägt. Die Lösungen der Säure in Alkalien besitzen eine gelbe Farbe; mit den Alkalien geschmolzen liefert die Säure zunächst Protocatechusäure und dann Brenzcatechin.

Diese Eigenschaften charakterisiren die aus dem Schierling gewonnene Säure als Kaffeesäure,

$$C_6H_3(CH{=}CH{-}COOH)(OH)_2 = C_9H_8O_4,$$

welche zuerst von Hlasiwetz[1]) als Zersetzungsproduct der Kaffeegerbsäure beobachtet, später von Tiemann und Nagai[2]) aus dem Aldehyd der Protocatechusäure dargestellt worden ist.

Die Identität ist überdies durch die Analyse festgestellt worden.

	Theorie		Versuch	
C_9	108	60.00	59.65	59.58
H_8	8	4.45	4.84	4.78
O_4	64	35.55	—	—
	180	100.00.		

[1]) Hlasiwetz, Ann. Chem. Pharm. CXLII, 358.

[2]) Tiemann und Nagai, diese Berichte XI, 657.

10. Ueber Acediamin.

Vor mehr als fünfundzwanzig Jahren hat Adolf Strecker [1]) eine interessante Arbeit über die Einwirkung der wasserfreien Chlorwasserstoffsäure auf das Acetamid veröffentlicht. Man wusste längst, dass der Sauerstoff der aliphatischen Säuren durch den Wasserstoff von 1 Mol. Ammoniak in der Form von Wasser eliminirt werden kann — Bildung von Nitrilen; Strecker zeigte, dass diese Elimination auch durch 2 Mol. Ammoniak bewerkstelligt werden kann — Bildung von Diaminen. Dem Acetonitril zur Seite stellt sich das Acetodiamin oder Acediamin:

$$C_2H_4O_2 + H_3N = C_2H_5N + H_2O$$
$$C_2H_4O_2 + 2H_3N = C_2H_6N_2 + 2H_2O.$$

Das Acediamin ist eine starke Base, welche mit den Säuren wohlcharakterisirte, sehr lösliche Salze bildet, aus diesen Salzen aber in Freiheit gesetzt sich alsbald wieder mit 2 Mol. Wasser in Essigsäure und Ammoniak zurückverwandelt.

Strecker hat die Zusammensetzung des Acediamins durch eine sorgfältige Analyse des Platinsalzes und durch die Schwefelsäurebestimmung in dem Sulfat über allen Zweifel festgestellt.

Für mich hat das Acediamin stets ein Interesse gehabt, insofern es sich als das Prototyp einer Reihe von aromatischen Diaminen auffassen lässt, welche, durch die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf eine Mischung von Essigsäure mit aromatischen Monaminen gebildet, mir später durch die Hände gegangen sind [2]). Die aus Essigsäure und Anilin auf diese Weise gebildete sehr charakteristische Base, welche ich unter dem Namen Aethenyldiphenyldiamin beschrieben habe, ist nichts anderes als diphenylirtes Acediamin:

Acediamin . . . . . $C_2H_6 \qquad N_2$
Aethenyldiphenyldiamin $C_2H_4(C_6H_5)_2N_2$.

Die Untersuchung des Aethenyldiphenyldiamins sowie einer ganzen Reihe homologer und analoger aromatischer Diamine, welche später theilweise von mir selber, theilweise von Andern, zumal von Wallach, ausgeführt worden ist, durfte als eine, wenn auch nicht nothwendige, immerhin willkommene Bestätigung der Strecker'schen Versuche über das Acediamin gelten, welches im Anschluss an die von mir vorgeschlagene Nomenclatur als Aethenyldiamin anzusprechen war.

Unter diesen Umständen muss es befremdlich erscheinen, dass diese Versuche gleichwohl angezweifelt worden sind.

Beim Nachlesen über hierhergehörige Verbindungen fiel mir eine schon ältere Notiz in den Berichten der Deutschen chemischen Gesell-

---

[1]) Strecker, Ann. Chem. Pharm. CIII, 328.
[2]) Hofmann, Monatsber. der Berl. Akad. 1865, 649.

schaft[1]) in die Hände, nach welcher es Hrn. N. Tawildarow bei einer Wiederholung der Strecker'schen Versuche nicht gelungen war, das Acediamin zu erhalten. In der Petersburger Correspondenz vom 10. Mai 1872 finde ich:

»Hr. N. Tawildarow hatte aus München einige Mittheilungen, die das Acediamin betreffen, eingesandt. Es ist ihm auf keine Weise gelungen, diesen von Strecker beschriebenen Körper zu erhalten, weder aus Acetamid durch Einwirkung von Salmiak noch aus Acetonitril durch Einwirkung von Ammoniak oder Jodammonium oder Acetamid und Salzsäure. Nach der Darstellungsweise von Strecker erhielt er nur ein Gemenge von HCl-Diacetamid mit Salmiak; er ist daher geneigt, das HCl-Acediamin für ein Gemenge von Diacetamid mit Salmiak zu halten«.

Diesem Zweifel an der Existenz des Acediamins konnte von dem Entdecker des Acediamins nicht mehr entgegengetreten werden, da dieser ausgezeichnete Forscher schon einige Monate früher (7. Novbr. 1871) durch den viel zu frühen Tod der Wissenschaft und seinen Freunden entrissen worden war. Andere Chemiker scheinen von den Zweifeln Tawildarow's nicht beunruhigt worden zu sein, wenigstens hat, soweit mir bekannt geworden, keiner von dem Misserfolge desselben Notiz genommen, ist ja doch auch, abgesehen von zahlreichen aromatischen Derivaten, welche man kennen gelernt hatte, inzwischen auch ein wahres Homologon des Acediamins, die entsprechende Propylverbindung, von Pinner und Klein[2]) erhalten worden. Wenn ich nun gleichwohl heute das Acediamin nochmals dargestellt habe, so ist dies begreiflich nicht geschehen, weil ich an Strecker's Versuchen irgendwie gezweifelt hätte, sondern weil es mir bei der Beschäftigung mit analogen Körpern von Interesse schien, die Schwierigkeiten kennen zu lernen, auf welche Tawildarow gestossen war. Dies ist mir indessen in keinerlei Weise gelungen, da ich, nach der Vorschrift Strecker's arbeitend, alsbald eine ganz befriedigende Ausbeute an Acediamin gewonnen habe.

Bei der Destillation des Acetamids in einem Strome trocknen salzsauren Gases wurden sämmtliche Erscheinungen beobachtet, welche Strecker so klar und bündig beschrieben hat. Da es sich hier nur um die Darstellung des Acediamins handelte, so wurde von der Untersuchung der flüchtigen Producte — welche nach Strecker aus Acetamid, Diacetamid, Acetylchlorid und Acetonitril bestehen — Abstand genommen. In der Retorte blieb ein krystallinischer Rückstand, welcher das Chlorhydrat des Acediamins enthalten musste. Er wurde mit absolutem Alkohol behandelt, der einen grossen Theil löste,

---

[1]) Diese Berichte V, 477.

[2]) Pinner und Klein, diese Berichte XI, 1484.

während ein anderer Theil, aus Salmiak bestehend, ungelöst blieb. Nach dem Verdampfen des Alkohols auf dem Wasserbade wurden prismatische Krystalle erhalten, welche, um möglicherweise noch vorhandenen Salmiak zu entfernen, nochmals in einer Mischung von Alkohol und Aether aufgelöst wurden. Durch Wiederholung dieses Processes wurde ein Salz erhalten, welches keinen Salmiak mehr enthielt, denn selbst in concentrirter Lösung wurde durch Platinchlorid kein Niederschlag mehr hervorgebracht.

Die Analyse des von Strecker nicht näher untersuchten Chlorhydrats führte zu der Formel:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_2 . HCl. = C_2H_7N_2Cl.$$

	Theorie		Versuch I.	II.	III.
C_2	24	25.39	25.19	—	—
H_7	7	7.41	7.67	—	—
N_2	28	29.63	—	—	—
Cl	35.5	37.57	—	—	37.76
	94.5	100.00.			

448. V. v. Richter und H. Münzer: Ueber Benzolazoketone.

(Eingegangen am 13. August.)

In analoger Weise wie Fittig und Erdmann[1]) von der Phenylisocrotonsäure, $C_6H_5 . CH : CH . CH_2 . CO_2H$, ausgehend durch Destillation, unter Abspaltung von Wasser, zu der interessanten Synthese des α-Naphtols gelangten, so liess sich aus der Benzolazoessigsäure, $C_6H_5 . N_2 . CH_2 . CO_2H$, die Bildung des nur schwierig zugänglichen Oxycinnolins[2]) erwarten:

$$C_6H_5 . N_2 . CH_2 . CO_2H = C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} N:N \\ C(OH) \end{matrix} \right\rangle CH + H_2O.$$

Ein Weg zur Gewinnung der bisher noch nicht bekannten Benzolazoessigsäure bot sich in der Umwandlung der Benzolazoacetessigester und Benzolazomalonsäureester dar. V. Meyer hat gezeigt[3]), dass die ersteren Verbindungen, wie $C_6H_5 . N_2 . CH \left\langle \begin{matrix} CO . CH_3 \\ CO_2C_2H_5 \end{matrix} \right.$, aus

[1]) Diese Berichte XVI, 43.
[2]) Diese Berichte XVI, 677.
[3]) Diese Berichte X, 2075.

Acetessigester durch Einwirkung von salpetersauren Diazobenzolen erhalten werden können. Züblin[1]) versuchte durch Spaltung dieser Azoacetessigester zu den entsprechenden Azoketonen und Azoessigsäuren zu gelangen. Es ist ihm jedoch in keiner Weise, — »weder durch Einwirkung von concentrirter Salzsäure bei 170°, noch von wässerigem oder alkoholischem Kali, noch von mässig verdünnter Schwefelsäure« — gelungen, fassbare Spaltungsprodukte zu erhalten (l. c.). Dennoch gelingt es unter gewissen Bedingungen leicht die Spaltung auszuführen, und sind wir so zunächst zur Darstellung von Benzolazoketonen, wie $C_6H_5 . N_2 . CH_2 . CO . CH_3$, gelangt.

Die Darstellung der Benzolazoacetessigester wurde in etwas anderer Weise ausgeführt, als von V. Meyer und Züblin. Letztere (l. c.) wirkten mit salpetersauren Diazobenzolen auf die Lösung von Acetessigester in verdünnter, wässeriger Kalilauge ein, wobei neben den Estern zugleich Salze der Azoacetessigsäuren gebildet werden. Es erwies sich als weit geeigneter, die Umsetzung des Natriumacetessigesters in alkoholischer Lösung auszuführen, wobei nur die Ester in sehr reinem Zustande und in nahezu theoretischer Menge erhalten werden.

Benzolazoacetessigsäureester, $C_6H_5 . N_2 . CH < \begin{matrix} CO . CH_3 \\ CO_2 . C_2H_5 \end{matrix}$.

Zur Darstellung dieser Verbindung versetzt man Acetessigester mit der in Alkohol gelösten äquivalenten Menge Natrium und fügt dann zu der Lösung oder dem Brei der Natriumverbindung die wässerige Lösung von Diazobenzolchlorid (1 Molekül) unter Abkühlen hinzu. Die Lösung färbt sich dunkel und scheidet ein dunkles Oel ab, das durch Wasser völlig ausgefällt wird und nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Die Substanz ist in warmem Alkohol leicht löslich und scheidet sich als gelbes Krystallpulver ab; aus verdünnterer Lösung krystallisirt sie in schön gelben, glänzenden Prismen. Die Analyse bestätigte ihre Zusammensetzung. Ihr Schmelzpunkt wurde wiederholt bei 75° gefunden, während Züblin 59.5° angiebt, eine Angabe, die wahrscheinlich auf einem Druckfehler beruht. Die aus dem Ester durch Verseifen mit verdünnter, wässeriger Natronlauge und Fällen mit Salzsäure abgeschiedene Benzolazoacetessigsäure schmolz, übereinstimmend mit der Angabe von Züblin, bei 154—155°.

Die Spaltung des so leicht darstellbaren Benzolazoacetessigsters erfolgt sehr leicht beim Erwärmen mit Alkalien in mehr oder weniger verdünnter, wässeriger oder alkoholischer Lösung. Bisher konnte indessen nur die Ketonspaltung (durch Abtrennung von Kohlensäure)

---

[1]) Diese Berichte XI, 1419.

ausgeführt werden, welche selbst bei Anwendung von concentrirtem Natriumäthylat stattfindet.

Benzolazoaceton, $C_6H_5 . N_2 . CH_2 . CO . CH_3$.

Die Ketonspaltung des Benzolazoacetessigesters erfolgt am besten in folgender Weise. Je 5 g des Esters werden mit einer Lösung von Natronhydrat (5 g) in verdünntem Alkohol behandelt. Bei gelindem Erwärmen erfolgt Lösung und Verseifung des Esters und scheidet sich das Natriumsalz der Benzolazoacetessigsäure in feinen Nadeln aus. Bei weiterem Erwärmen löst sich das Salz wieder auf und bei 70 — 80° beginnt die Abscheidung des Benzolazoacetons in gelbbraunen Flocken, wobei der eigenthümliche Geruch des letzteren wahrnehmbar wird. Aus der mit Wasser versetzten alkalischen Lösung wird durch Zusatz von Salzsäure eine geringe Fällung erhalten, die sich mit Benzolazoaceton identisch erwies. Aus dem mit Salzsäure übersättigten Filtrat wird durch Aether nichts mehr ausgezogen.

Das Benzolazoaceton ist in warmem Alkohol sehr leicht löslich und krystallisirt daraus in ledergelben, glänzenden Prismen und Nadeln, die an der Luft getrocknet matt werden. Aus heissem Wasser, in dem es nur wenig löslich ist, krystallisirt es in feinen, hellgelben Nadeln. In beiden Formen wurde sein Schmelzpunkt bei 148 — 149° gefunden. Die Analyse bestätigte die Formel:

$$C_6H_5 . N_2 . CH_2 . CO . CH_3.$$

1) 0.2157 g Substanz gaben 0.5287 g Kohlensäure und 0.1260 g Wasser.

2) 0.2454 g Substanz gaben 0.6024 g Kohlensäure und 0.1440 g Wasser.

3) 0.3293 g Substanz gaben 49.8 ccm Stickstoff bei 15.9° und 750 mm = 45.8 ccm Stickstoff bei 0° und 760 mm.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
C	66.8	66.9	—	66.66 pCt.
H	6.4	6.5	—	6.17 »
N	—	—	17.6	17.22 »

Das Benzolazoaceton besitzt einen eigenthümlichen, charakteristischen Geruch, der namentlich beim Erwärmen stark hervortritt. In wässerigen Alkalien ist er nur sehr wenig löslich.

Eine andere Bildungsweise des Benzolazoacetons wurde beim Erhitzen der freien Benzolazoacetessigsäure auf 170—180° im Schwefelsäurebade beobachtet, wobei Kohlensäure abgespalten wird. Durch Kochen des Rückstandes mit Wasser wurde eine in feinen, gelben Nadeln krystallisirende Substanz erhalten, die sich ihrem Schmelzpunkt und Geruch nach als Benzolazoaceton erwies.

Versuche, das Benzolazoaceton durch Oxydation mit Chromsäuremischung, Chamäleonlösung, oder Jod und Kalilauge in die entsprechende Benzolazoessigsäure, $C_6H_5 . N_2 . CH_2 . CO_2H$, überzuführen, führten nicht zum Ziele, da völlige Zersetzung oder Verharzung hierbei eintritt.

In analoger Weise wie Benzolazoacetessigester und Benzolazoaceton wurden mittelst *p*-Toluidin der *p*-Toluolazoacetessigester und das *p*-Toluolazoaceton dargestellt. Die Reaktion verläuft mit *p*-Toluidin noch leichter und glatter als mit Anilin.

p-Toluolazoacetessigester, $C_6H_4(CH_3) . N_2 . CH{<}^{CO . CH_3}_{CO_2 . C_2H_5}$.

Beim Versetzen der alkoholischen Lösung von Natriumacetessigester mit salzsaurem *p*-Diazotoluol scheidet sich, nach Zusatz von Wasser, ein dunkelbraunes Oel aus, das bald krystallinisch erstarrt. Die Substanz krystallisirte aus Alkohol in dunkelrothen Nadeln oder Prismen und besass einen schwachen, eigenthümlichen Geruch. Ihr Schmelzpunkt lag bei 73—74°, übereinstimmend mit der Angabe von Züblin (l. c.). Die Analyse entsprach sehr genau der Formel. Die intensiv rothe Farbe und der Geruch der Substanz, welche dem homologen Benzolazoacetessigester nicht eigen sind, liessen jedoch eine Verunreinigung derselben voraussetzen. Ein Reinigungsmittel ergab sich im Behandeln derselben mit Schwefelsäure. Der rothe Körper löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv blaugrüner Farbe, welche nach einiger Zeit, namentlich bei schwachem Erwärmen, in dunkelbraun übergeht. Beim Eingiessen der braunen Lösung in Wasser wird eine gelbbraun krümelige Masse abgeschieden, welche aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisirt. Die so behandelte Substanz war geruchlos und erwies sich als der reine *p*-Toluolazoacetessigester. Sein Schmelzpunkt wurde bei 69 — 70° gefunden.

Die durch Verseifen des Esters mit verdünnten Alkalien abgeschiedene freie *p*-Toluolazoacetessigsäure schmolz bei 188°.

p-Toluolazoaceton, $C_6H_4(CH_3) N_2 . CH_2 . CO . CH_3$.

Die Spaltung des *p*-Toluolazoacetessigesters durch wässerige oder alkoholische Natronlauge erfolgt in ganz gleicher Weise, wie die der Benzolverbindung. Beim Erhitzen der Lösung auf 70 — 80° scheidet sich das Toluolazoaceton in gelbbraunen Flocken aus, wobei der gleiche Ketongeruch auftritt. Es krystallisirt aus Alkohol in röthlich gelben Nadeln, die bei 112 — 113° schmelzen. Aus heissem Wasser, in dem er nur wenig löslich ist, krystallisirt er in feinen, gelben

Nadeln und schmilzt dann bei 114 — 115°. Die Analyse bestätigte die Formel:

1) 0.2000 g gaben 0.5019 g Kohlensäure = 68.4 pCt. Kohlenstoff und 0.1335 g Wasser = 7.4 pCt. Wasserstoff.

2) 0.3140 g gaben 44.2 ccm Stickstoff bei 16.5° und 759 mm oder 41.6 ccm Stickstoff bei 0° und 760 mm = 16.5 pCt. Stickstoff.

Berechnet für $C_6H_4(CH_3)N_2 . CH_2 . CO . CH_3$ 68.1 pCt. Kohlenstoff, 6.8 pCt. Wasserstoff und 15.9 pCt. Stickstoff.

Das *p*-Toluolazoaceton zeigt beim Erwärmen einen ganz ähnlichen Geruch wie die Benzolverbindung, und ist gleich letzterer in Aetzalkalien nur wenig löslich. Es entsteht auch aus der freien *p*-Toluolazoacetessigsäure beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt unter Abspaltung von Kohlendioxyd.

Wie schon angeführt worden, konnte an den Benzolazoacetessigestern stets nur die Ketonspaltung ausgeführt werden, und gelang es auch nicht durch Oxydation der Azoketone, die gesuchten Azoessigsäuren zu gewinnen. Die Darstellung dieser liess sich durch Umwandlung der Benzolazomalonsäureester, wie $C_6H_5 . N_2 . CH(CO_2K)_2$, erwarten, welche in analoger Weise durch Einwirkung von Diazobenzolsalzen auf Natriummalonsäureester gebildet werden können. Die Reaktion verläuft hierbei weniger glatt und giebt eine weit geringere Ausbeute als beim Acetessigester, da der Natriummalonsäureester durch Wasser leicht verseift wird. Es wurden so mittelst Diazobenzol und Diazotoluol dunkelrothe Oele erhalten, aus denen sich bei längerem Stehen krystallinische Körper abscheiden, die aus Alkohol in schönen, rothen Nadeln krystallisiren. Durch Verseifen dieser Körper, wie auch der Oele wurden krystallinische Säuren erhalten, in welchen voraussichtlich die Benzolazoessigsäuren vorliegen und deren nähere Untersuchung noch aussteht. Wir hoffen durch diese Notiz, uns die weitere Untersuchung der durch Einwirkung von Diazobenzolen auf Malonsäureester entstehenden Körper zu sichern.

Chemisches Universitätslaboratorium zu Breslau.

449. V. v. Richter und G. Schüchner: Ueber die Einwirkung von Chromylchlorid auf Cymol.

(Eingegangen am 13. August.)

Die im vorletzten Hefte dieser Berichte (S. 1462) erschienene Abhandlung von Bornemann »über die Etard'sche Reaktion etc.« veranlasst uns schon jetzt die ersten Resultate einer Untersuchung über die Einwirkung von Chromylchlorid auf Paracymol mitzutheilen. Die, wie es scheint, bisher nur wenig berücksichtigte Reaktion von Etard bietet, wie das auch durch die Untersuchungen von Bornemann bestätigt wird, ein vorzügliches Mittel um Benzolkohlenwasserstoffe mit methylhaltigen Seitenketten in Aldehyde überzuführen. Es gelang uns nach diesem Verfahren leicht aus Toluol Benzaldehyd in nahezu theoretischer Menge zu gewinnen. Es sei hierbei hervorgehoben, dass es nicht nur methylirte Benzole sind, die nach der Reaktion von Etard zu Aldehyden oxydirt werden, sondern auch solche, welche längere Seitenketten erhalten. So erhielt Etard aus Aethylbenzol α-Tolualdehyd $C_6H_5.CH_2.CHO$, mit Propylbenzol Phenylpropylaldehyd u. s. w.[1]).

Es erschien von Interesse die Einwirkung von Chromylchlorid auf gew. Paracymol (mit normaler Propylgruppe) zu untersuchen, da hierbei die Bildung von *p*-Normalpropylbenzaldehyd $C_6H_4(C_3H_7).CHO$ zu erwarten war, welcher sich voraussichtlich mit dem gewöhnlichen Cuminaldehyd (der sehr wahrscheinlich die Isopropylgruppe enthält) als isomer erweisen würde, und so eine völlige Aufklärung über die Isomerieverhältnisse in der Cuminreihe gegeben wäre.

Schon Etard hat die Einwirkung von Chromylchlorid auf Cymol untersucht[2]). Er giebt an, dass er hierbei zwei Cuminaldehyde $C_6H_4(C_3H_7)CHO$ erhalten habe, einen festen Isocuminaldehyd, welcher bei 81° schmilzt und bei 220° siedet, und einen flüssigen, bei 219—220° siedenden Terecuminaldehyd. Ersterer soll durch Oxydation eine bei 51° schmelzende Isocuminsäure, letzterer die bei 128° schmelzende sogenannte Terecuminsäure geben. Diese, mit unseren jetzigen Erkenntnissen nicht übereinstimmenden Angaben verlangten eine Prüfung, zumal da Paternò und Scichilone[3]) aus Cymol keinen Aldehyd gewinnen konnten, sondern nur einen Körper, den sie für ein Keton halten.

---

[1]) Ann. chim. phys. (5) 22, 248 u. 254.
[2]) L. c. S. 259 u. diese Berichte XVI, 2921.
[3]) Diese Berichte XIV, 525.

Es sei schon hier im Voraus angeführt, dass nach unseren Untersuchungen aus einem Paracymol $C_6H_4 <^{CH_3}_{C_3H_7}$ nicht, wie Etard angiebt, ein Cuminaldehyd $C_6H_4(C_3H_7).CHO$ gebildet wird, sondern der bisher noch nicht bekannte isomere *p*-Tolylpropylaldehyd $C_6H_4(CH_3).CH_2.CH_2.CHO$, indem es die Propylgruppe und nicht die Methylgruppe ist, welche zuerst durch Chromylchlorid angegriffen wird. Die abweichenden Angaben von Etard finden theilweise wohl darin Erklärung, dass er nicht von einem einheitlichen reinen Cymol ausging. Er stellte das von ihm angewandte Cymol aus Terpentinöl mittelst Brom dar; nach meinen Untersuchungen aber ist es wahrscheinlich, dass hierbei kein reines Cymol gebildet wird.

Wir gingen bei unserer Untersuchung vom reinen Paracymol aus, das wir durch Erhitzen von Kampher mit Phosphorsäureanhydrid darstellten, wobei, wie neuerdings von Armstrong und Miller bestätigt worden[1]), kein anderer Kohlenwasserstoff ausser Paracymol entsteht. Das Cymol wurde wiederholt über Natrium destillirt und siedete bei 174—175°.

Die Einwirkung von Chromylchlorid auf Cymol erfolgte, nach dem Vorgang Etard's, in einer Lösung von reinem trockenen Schwefelkohlenstoff. Am zweckmässigsten erwies sich die Anwendung von 10procentigen Lösungen beider Substanzen. Es ist nothwendig, mit kleinen Mengen zu arbeiten und jede stärkere Erwärmung zu vermeiden, da sonst der Schwefelkohlenstoff plötzlich zu sieden beginnt und die Flüssigkeit explosionsartig hinausgeschleudert wird. Andererseits findet bei niederer Temperatur die Einwirkung nur sehr langsam statt. Gewöhnlich wurde auf je 15 g Cymol (1 Mol.), verdünnt mit 135 ccm Schwefelkohlenstoff, je 20 ccm = 34,2 g Chromylchlorid (2 Mol.) gelöst in 300 ccm Schwefelkohlenstoff angewandt. Die Chromylchloridlösung wird in kleinen Portionen zur Cymollösung hinzugefügt und stark geschüttelt, bis die Reaktion unter Erwärmen eingetreten. Es scheidet sich dabei ein brauner pulveriger Niederschlag aus, der sich bald absetzt, und die anfangs rothe Flüssigkeit wird farblos. Alsdann kann eine neue Portion Chromylchlorid zugegeben werden. Falls die Erwärmung zu stark wird (über 50°), ist es nöthig, das Gefäss von aussen mit Wasser zu kühlen. Die ganze Operation dauert bei den angegebenen Mengen gegen 4—5 Stunden. Nachdem der entstandene Niederschlag sich völlig abgesetzt, wozu man am besten die Flüssigkeit über Nacht stehen lässt, wird derselbe auf Glaswolle abgesaugt. Er bildet dann ein braunes Pulver, das aber noch viel Schwefelkohlenstoff eingeschlossen oder gebunden enthält. Von letzterem kann der Körper befreit werden, wenn man ihn in einem Kolben im

[1]) Diese Berichte XVI, 2259.

Wasserbade erwärmt und Luft durchsaugt. So behandelt stellt die Chromylchloridverbindung ein hellchokoladenbraunes Pulver dar, das beim Liegen an der Luft rasch Wasser anzieht und sich zersetzt.

Zur Darstellung des Aldehydes wird die Chromylchloridverbindung in kaltes Wasser eingetragen. Es ist hierbei jedoch nicht nöthig, die getrocknete Verbindung anzuwenden; besser nimmt man den blos abgesaugten, Schwefelkohlenstoff haltenden Niederschlag. Das sich in diesem Fall am Boden des Gefässes abscheidende Oel enthält viel Schwefelkohlenstoff, von welchem es durch Destillation auf dem Wasserbade befreit wird. Die vom Oel abgetrennte wässerige Lösung enthält noch einen Theil des Oeles gelöst, welches durch Ausschütteln mit Aether gewonnen werden kann. Das so erhaltene, von Schwefelkohlenstoff befreite, gelbgefärbte Oel wird zur Abscheidung des Aldehydes mit concentrirter Natriumbisulfitlösung stark geschüttelt; beim Erwärmen auf dem Wasserbade löst es sich fast völlig auf, unter Rücklassung einer geringen Menge eines Oeles (a), das durch Filtriren durch ein nasses Filter abgetrennt wurde. Die wässerige Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei der Bisulfitverbindung des Aldehydes. Dieselbe löste sich in Wasser unter starker Trübung, enthielt noch einen Theil des Oeles (a) und wurde durch Ausschütteln mit Aether völlig von letzterem befreit. Dieses von mehreren Bereitungen in weniger Menge erhaltene Oel verbindet sich nicht mit Natriumbisulfit; es reducirt ammoniakalische Silberlösung beim Erwärmen, aber ohne Spiegelbildung. Beim Destilliren zeigt es keinen constanten Siedepunkt; der grössere Theil ging bei 230—245° über, seine geringe Menge aber gestattete keine weitere Untersuchung.

Die durch Schütteln mit Aether gereinigte krystallinische Doppelverbindung des Aldehydes wurde aus etwas verdünntem Alkohol umkrystallisirt und erwies sich als völlig einheitlich, da alle Krystallfraktionen identisch waren, — während nach Etard zwei verschiedene Verbindungen erhalten werden. Sie löst sich in bisulfithaltigem Wasser und in Alkohol völlig klar auf, und krystallisirt in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen, die sich fettig anfühlen. Eine Bestimmung des Natriumgehaltes entsprach genau der Formel: $C_{10}H_{12}O . HNaSO_3$.

	Berechnet	Gefunden	
Na	9.12	9.11	9.13 pCt.

Zur Abscheidung des Aldehydes wird die aus Alkohol krystallisirte Verbindung mit Natriumcarbonatlösung digerirt und im Dampfstrom destillirt. Es resultirt ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel, das bei 222—223° siedet. Die Analyse ergab für dasselbe die Formel $C_{10}H_{12}O$:

	Gefunden	Berechnet
C	80.9	81.08 pCt.
H	8.5	8.10 »

Es besitzt einen eigenthümlichen, pfeffermünzölartigen Geruch, erstarrt nicht bis — 15° und hat das specif. Gewicht 0.9941 bei 13°.

Während Etard zwei verschiedene Körper erhielt, einen flüssigen und einen festen (s. oben), konnten wir bei wiederholten Darstellungen nur den letzteren gewinnen.

Der Körper stellt einen Aldehyd dar, da er sich leicht mit Natriumbisulfit verbindet, ammoniakalische Silberlösung unter starker Spiegelbildung reducirt und durch schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung violett färbt — gleich intensiv wie Benzaldehyd. Indessen stellt er nicht einen Cuminaldehyd $C_6H_4(C_3H_7).CHO$ dar, sondern, wie sich aus der Oxydation mit Salpetersäure ergiebt, den isomeren *p*-Tolylpropylaldehyd $C_6H_4(CH_3).CH_2.CH_2.CHO$.

Durch Oxydation des Aldehydes mit Kaliumpermanganatlösung unter verschiedenen Bedingungen wurde stets nur Terephtalsäure erhalten. Beim Digeriren mit alkoholischer oder wässeriger Kalilauge fand Verharzung statt. Es wurde daher die Oxydation mit Salpetersäure ausgeführt. Bei längerem und wiederholtem Kochen mit verdünnter Salpetersäure (1 Th. mit 5 Th. Wasser) findet vollständige Oxydation des Aldehydes statt. Es resultirte eine Säure, die sich aus heissem Wasser in Flocken und Nadeln abschied und bei 180° grösstentheils schmolz. Sie enthielt aber noch etwas Terephtalsäure und wurde daher mit Wasserdampf überdestillirt. So gereinigt krystallisirte sie aus heissem Wasser in feinen Nadeln, schmolz bei 179—180° und erwies sich als reine Paratoluylsäure $C_6H_4(CH_3).CO_2H$:

	Gefunden	Berechnet
C	70.5	70.59 pCt.
H	6.3	5.9 »

Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Rückstand bestand aus Terephtalsäure und etwas Nitrosäure. Der Aldehyd giebt mithin durch Oxydation Paratoluysäure, muss daher eine Methylgruppe enthalten und den *p*-Methylphenylpropylaldehyd oder *p*-Methylhydrozimmtaldehyd $C_6H_4(CH_3).CH_2.CH_2.CHO$ darstellen, — da aus einem Cuminaldehyd $C_6H_4(C_3H_7).CHO$ eine Cuminsäure gebildet werden musste. Es ist bemerkenswerth, dass bei gleichzeitiger Anwesenheit einer Methyl- und Propylgruppe im Benzol letztere durch Chromylchlorid zuerst angegriffen wird; bekanntlich erhielt auch Etard aus Aethyl- und Propylbenzol die entsprechenden Aldehyde.

Der *p*-Tolylpropylaldehyd vereinigt sich mit Phenylhydrazin zu einer öligen Verbindung, die auch nach längerem Stehen nicht erstarrte. Mit Aceton findet bei Gegenwart von Kalilauge leicht Condensation statt; es entsteht zunächst ein fester Körper (wahrscheinlich durch Aldolcondensation), der bald ölig wird; die Analyse des durch

Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigten Oeles entsprach sehr angenähert der Formel $C_6H_4(CH_3).CH_2.CH_2.CH:CH.CO.CH_3$.

Durch Oxydation der Propylaldehydgruppe des Aldehydes ist die Bildung der *p*-Tolylpropionsäure oder *p*-Methylhydrozimmtsäure $C_6H_4(CH_3).CH_2.CH_2.CO_2H$ zu erwarten. Die Einwirkung von Silberoxyd auf den Aldehyd findet, auch bei Anwesenheit von verdünnter Natronlauge, nur schwierig statt; es wurde hierbei eine theilweise ölig bleibende Säure erhalten.

Nach längerem, mehrmonatlichem Stehen des Aldehydes an der Luft scheidet sich eine krystallinische Säure ab, in welcher voraussichtlich die reine Tolylhydrozimmtsäure vorliegt.

Chemisches Universitätslaboratorium zu Breslau.

---

450. Julius Schiff: Ueber das Safrol[1]).

[Mittheilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität zu Breslau.]

(Eingegangen am 13. August.)

Das Safrol ist der Hauptbestandtheil des ätherischen Oels von Sassafras officinalis Nees. Es wird als eine farblose, durchsichtige, stark lichtbrechende Krystallmasse erhalten, wenn man die zwischen 228° und 235° C. siedende Fraktion des Oels bis zu einer Temperatur von — 25° C. abkühlt. Das Safrol krystallisirt nach den Messungen des Hrn. Prof. Arzruni[2]) im monoklinen System. Für die Achsenverhältnisse und den Neigungswinkel fand er die Werthe

$$a:b:c = 0.31658:1:0.57834 \text{ und } \gamma\beta = 111^0\,59.5'.$$

Das Safrol schmilzt bei + 8° C. und bildet bei mittlerer Temperatur ein farbloses, klares Oel von scharfem Geschmack und dem charakteristischen Geruch des Sassafrasöls, welches bei 18° C. das specifische Gewicht von 1.0956 besitzt. Da es erst bei — 25° C. erstarrt, so bleibt es, bis 30° unter seinen Schmelzpunkt abgekühlt, nach flüssig. Es ist neutral, optisch inaktiv und siedet bei 232° C., in Alkohol und Aether ist es löslich, in Natronlauge unlöslich, es löst Jod leicht auf und bildet beim Erwärmen mit Salpetersäure ein rothes Harz.

---

[1]) Inaugural-Dissertation, Breslau 1882.

[2]) Poggendorff, Annalen der Physik und Chemie Bd. 158, S. 244.

Saint Eore[1]), welcher zuerst das Safrol rein dargestellt hat, leitet aus seiner Elementaranalyse und Dampfdichte die Formel $C_{10}H_{10}O_2$ ab. Zu derselben Formel gelangten auch E. Grimaux und T. Ruotte[2]). Die Analysen des von mir dargestellten Safrols führten zu demselben Resultat.

1) 0.2722 g Safrol gaben 0.1542 g Wasser und 0.7406 g Kohlensäure.

2) 0.2173 g Safrol gaben 0.1251 g Wasser und 0.5914 g Kohlensäure.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet
C	74.17	74.13	74.07 pCt.
H	6.28	6.39	6.17 »

Das chemische Verhalten des Safrols ist ein überaus charakteristisches.

Mehrere Tage im zugeschmolzenen Glasrohr auf 280° erhitzt, blieb es unverändert und spaltete kein Wasser ab, über 320° erhitzt verharzte es.

Metallisches Natrium war selbst beim Erwärmen ohne Einwirkung, es entwickelte sich weder Wasserstoff, noch wurde Natrium vom Oel aufgenommen. Ebensowenig wurde durch Einleiten von Chlorwasserstoff oder mit Phosphorpentachlorid ein chlorhaltiges Derivat erhalten. Dabei bildete sich eine dunkle, dickflüssige Masse, aus welcher durch Destillation unverändertes Safrol abgeschieden wurde, während eine schwarze, in Alkohol, Aether und Benzol unlösliche Masse zurückblieb.

Der Sauerstoff war daher nicht in der Form von Hydroxylgruppen in der Molekel des Safrols vorhanden.

Starke wässrige oder alkoholische Kalilauge sind selbst beim anhaltenden Erhitzen am Rückflusskühler ohne jede Wirkung auf Safrol, ebenso bleibt es bei Einwirkung von schmelzendem Kaliumhydroxyd zum grössten Theil unverändert, indem sich nur eine geringe Menge einer schwarzen, nicht weiter zu charakterisirenden Substanz bildet.

Das Safrol reducirt weder ammoniakalische Silberlösung, noch bildet es mit Kaliumbisulfit eine krystallisirte Verbindung, ebensowenig wirkt Ammoniak oder nascirender Wasserstoff ein.

Es ist daher das Safrol weder ein zusammengesetzter Aether, noch ein Aldehyd oder Keton.

Sämmtliche Reduktionsversuche des Safrols verliefen resultatlos.

Er wurden weder mit Jodwasserstoff noch mit Phosphorpentasulfid wohlcharakterisirte Reduktionsprodukte erhalten; der letztere

---

[1]) Annal. de Chim. et de Phys. (3), t. XII, p. 107, 1844.

[2]) Compt. rend. t. 68, p. 928, 1869.

Körper bewirkt beim Erhitzen vollständige Verkohlung des Safrols. Aetzkalk, Zinkstaub und reducirtes Kupfer waren selbst bei schwacher Rothgluth und Zinknatrium beim Erhitzen mit Safrol auf 300° im zugeschmolzenen Glasrohr ohne Wirkung. Das Safrol blieb unverändert und behielt denselben Siedepunkt.

Eine Quantität Safrol wurde mit metallischem Natrium eingeschmolzen und 24 Stunden auf 200° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohrs war kein Druck vorhanden. Das Oel wurde von den Natriumkugeln, welche ihren metallischen Glanz bewahrt hatten, abgegossen und hatte sich dunkler gefärbt und seinen Geruch verändert. Bei der Destillation ging es zwischen 247° und 250° über, der Siedepunkt hatte sich um 20° C. erhöht, es blieb nur ein unbedeutender dunkler Rückstand, aus welchem Wasser Natriumhydroxyd auszog. Das Destillat war wasserhell.

1) 0.4595 g desselben gaben 1.2579 g Kohlensäure und 0.3205 g Wasser.

2) 0.5041 g desselben gaben 1.3739 g Kohlensäure und 0.3260 g Wasser.

	Daraus ergiebt sich: I.	II.	Safrol enthält:
C	74.66	74.33	74.07 pCt.
H	7.75	7.18	6.17 »
O	17.59	18.49	19.76 »

Die Zusammensetzung des Safrols ist daher auch bei der Behandlung mit Natrium nahezu dieselbe geblieben.

Ebensowenig wie die Reduktion des Safrols gelang die Darstellung einer Nitroverbindung oder einer Sulfonsäure.

Beim Vermischen mit rauchender Salpetersäure entzündet sich das Sassafrasöl, wie Tourenfort [1]) schon im Jahre 1698 beobachtete. Mit concentrirter Salpetersäure erfolgt eine heftige Verpuffung, so dass die Flüssigkeiten aus dem Gefäss geschleudert werden. Eine Säure von 30 pCt. wirkt in der Kälte nicht, dagegen bei 50—60° sehr energisch ein. Wird sie mit gleichen Theilen Wasser verdünnt, so nimmt das Safrol beim Erwärmen bis auf 60° C. eine schon von Bonastre beobachtete charakteristische rothe Farbe an, es setzt sich ein rothes Harz ab und es entsteht neben Kohlensäure nur Oxalsäure. Bei längerem Erwärmen mit dieser verdünnten Salpetersäure wird das Safrol vollständig zu Kohlensäure und Oxalsäure oxydirt.

Ebenso energisch wirkt eine gesättigte Lösung von Kaliumpermanganat ein unter heftiger Entwicklung von Kohlensäure, während intermediäre Oxydationsprodukte kaum auftreten. Anders gestaltete sich diese Einwirkung, als die Kaliumpermanganatlösung mit dem

[1]) Kopp, Geschichte der Chemie Bd. 4, p. 396.

vierfachen Volumen Wasser verdünnt und allmählich unter starkem Durchschütteln dem Safrol zugesetzt wurde. Unter Erwärmung und minder heftiger Kohlensäureentwicklung erfolgte dann die Reduktion des Safrols. Bei Anwendung grösserer Mengen desselben, über 300 g, wurden als Oxydationsprodukte erhalten: Kohlensäure, Oxalsäure, Ameisensäure und Propionsäure, deren Identität durch Analyse der Kalk- und Bleisalze ausser Zweifel gestellt wurde, und endlich in geringer Menge eine leicht schmelzbare Substanz als intermediäres Oxydationsprodukt.

Die Kaliumsalze der flüchtigen Säuren wurden durch Alkohol von dem Kaliumoxalat und Ameisen- und Propionsäure in ihren Bleisalzen getrennt. Von dem Calciumsalz der nicht flüchtigen Säure gaben:

0.6245 g 0.4840 g Calciumcarbonat mit 0.1963 g Calcium = 31 pCt. Calcium, das Calciumoxalat enthält 31.25 pCt. Calcium.

Die flüchtigen Säuren wurden durch Destillation ihrer Kaliumsalze mit Phosphorsäure erhalten. Das Destillat reducirte Silbernitrat und Quecksilberchlorid, färbte, nach Sättigung mit Ammoniak, Eisenchlorid roth und gab beim Erhitzen mit Alkohol und Schwefelsäure den angenehmen Geruch des Aethylformiats.

0.3230 g des Calciumsalzes gaben 0.2293 g Calciumcarbonat = 28.39 pCt. Calcium, in einer zweiten Analyse wurden 28.54 pCt. Calcium gefunden.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ameisensaures Calcium verlangt
Ca	28.39	28.54	30.77 pCt.

Das untersuchte Salz enthielt daher noch Kalksalze flüchtiger Säuren mit höherem Kohlenstoffgehalt.

1) 0.4016 g des krystallisirten Bleisalzes gaben 0.3457 g Bleisulfat, entsprechend 58.71 pCt. metallischem Blei.

2) 0.3460 g gaben 0.2973 g Bleisulfat, entsprechend 58.61 pCt. metallischem Blei.

	Gefunden I.	Gefunden II.	$(C_2H_5COO)_2Pb$
Pb	58.71	58.61	58.52 pCt.

Die die Ameisensäure begleitende Säure ist daher Propionsäure.

Neben diesen Säuren wurde in geringer Menge, aus 300 g Safrol nur 1.5 g, ein nicht flüchtiges, intermediäres Oxydationsprodukt von neutraler Beschaffenheit erhalten. Es war in warmem Wasser, Alkohol und Aether löslich und wurde daraus als eine krystallinische Masse von mikroskopischen, rhombischen Prismen erhalten, deren Schmelzpunkt constant bei 59° lag. Dieser Körper ist nicht flüchtig, er färbte sich schon beim Erhitzen auf 100° gelb und wurde bei 120° unter Schwärzung und gleichzeitiger Wasserbildung zerlegt. In Kali-

lauge und Ammoniak ist er löslich, ohne mit diesen Körpern Verbindungen einzugehen.

1) 0.1966 g gaben 0.1118 g Wasser und 0.4325 g Kohlensäure.
2) 0.2234 g gaben 0.1250 g Wasser und 0.4921 g Kohlensäure.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Von einer anderen Bereitung	Berechnet nach der Formel $C_5H_6O_2$
C	60.00	60.07	61.01	61.22 pCt.
H	6.31	6.22	6.56	6.12 »
O	33.67	33.71	32.43	32.66 »

Die chemische Analyse führte als einfachster Ausdruck zu der Formel $C_5H_6O_2$, welche mit Rücksicht auf die Entstehung dieses Körpers wohl verdoppelt werden muss, aber durch eine Dampfdichtebestimmung nicht controlirt werden konnte. Diese verdoppelte Formel $C_{10}H_{12}O_4$ unterscheidet sich durch einen Mehrgehalt von 2 Atomen Wasserstoff und 2 Atomen Sauerstoff vom Safrol. Durch verdünnte Salpetersäure wird dieses intermediäre Oxydationsprodukt vollständig zu Kohlensäure oxydirt. Die vorhandene geringe Menge desselben gestattete leider keine weiteren Versuche zur Feststellung seiner chemischen Struktur.

Durch Chromsäure wird das Safrol unmittelbar zu Kohlensäure oxydirt, unter den sehr geringen Mengen intermediärer Produkte konnte nur Ameisensäure nachgewiesen werden.

Die Versuche, den Wasserstoff des Safrols durch Halogene zu ersetzen, verliefen bei Einwirkung von Chlor und Jod resultatlos. Durch letzteres wurde die Substanz vollständig zerstört und im ersteren Falle ein Gemisch mehrerer flüssiger Chlorprodukte erhalten, welche sich schon bei 100° zersetzten und nicht von einander getrennt werden konnten.

Dagegen entstand beim vorsichtigen Behandeln des Safrols mit Brom ein Bromsubstitutionsprodukt in weissen, rhombischen Prismen, dessen Schmelzpunkt bei 169.5° lag und dessen Zusammensetzung durch die Formel $C_{10}H_5Br_5O_2$ ihren Ausdruck findet.

1) 0.3185 g gaben 0.5240 g Bromsilber, entsprechend 70.05 pCt. Brom.

2) 0.3281 g gaben 0.5397 g Bromsilber, entsprechend 70.04 pCt. Brom.

2) 0.3421 g gaben 0.0541 g Wasser und 0.2842 g Kohlensäure.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{10}H_5Br_5O_2$
C	22.65	—	21.54 pCt.
H	1.75	—	0.90 »
Br	70.01	70.04	71.81 »
O	5.59	—	5.75 »

Dieses gebromte Substitutionsprodukt ist identisch mit dem von Grimaux und Ruotte[1]) beschriebenen safrol pentabromé, welches bei 169—170° schmolz.

Es ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr wenig, dagegen in Benzol leicht löslich, Kaliumhydroxyd entzieht ihm kein Brom.

---

451. Th. Poleck: Ueber die chemische Constitution des Safrols.

[Mittheilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität zu Breslau.]

(Eingegangen am 13. August.)

Das ganze, in der vorstehenden Abhandlung klar gelegte Verhalten des Safrols führt zu nachstehenden Schlüssen bezüglich der chemischen Struktur seiner Molekel.

Die Formel des Safrols, $C_{10}H_{10}O_2$ steht durch die Analyse und die Bestimmung seiner Dampfdichte fest. Die Molekel des Safrols enthält nach dem Ergebniss der chemischen Untersuchung keine Hydroxylgruppen, ebensowenig ist dieser Körper ein zusammengesetzter Aether, ein Aldehyd, Keton oder ein Phenol.

Da alle Reduktionsversuche scheiterten, so enthält es den Sauerstoff sehr fest und, da Hydroxylgruppen fehlen, unmittelbar an Kohlenstoff gebunden.

Ausser den bereits beschriebenen Reduktionsversuchen habe ich noch nachstehende Behandlung des Safrols eingeleitet.

In einem, mit Rückflusskühler versehenen Kolben wurde ein Gemisch von Kaliumhydroxyd und Eisenpulver, welches mit der entsprechenden Quantität Safrol getränkt war, längere Zeit erhitzt. Es fand eine lebhafte Wasserstoffentwicklung statt. Nach Beendigung derselben wurde der Inhalt des Kolbens der Destillation unterworfen. Das Destillat war, wie seine Siedetemperatur zeigte, reines Safrol, welches trotz der doppelten Einwirkung des heissen Eisenpulvers und des nascirenden Wasserstoffs nicht verändert worden war.

Ein Gemisch von 2.76 g ameisensaurem Kalium, 0.92 g Kaliumhydroxyd und 1 g Safrol wurde in Glasröhren eingeschmolzen und zehn Stunden lang auf 200° C. erhitzt. Die meisten Röhren sprangen in Folge des hohen Druckes der Wasserstoffentwicklung, zwei blieben unversehrt. In ihnen war ein wasserhelles Oel enthalten, welches

---

[1]) Compt. rend. t. 68, p. 929.

zwischen 245 und 248° destillirte. Dasselbe Produkt wurde erhalten, als ein gleiches Gemisch drei Stunden lang in einem Kolben mit Rückflusskühler auf 240—245° erhitzt wurde.

1) 0.2924 g gaben 0.7839 g Kohlensäure und 0.1553 g Wasser.[1])

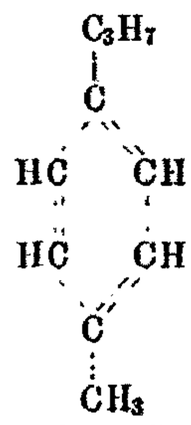
2) 0.5372 g gaben 0.4551 g Kohlensäure und 0.3028 g Wasser.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Safrol, $C_{10}H_{10}O_2$, enthält
C	73.11	73.86	74.07 pCt.
H	5.90	6.25	6.17 »
O	20.99	19.89	19.76 »

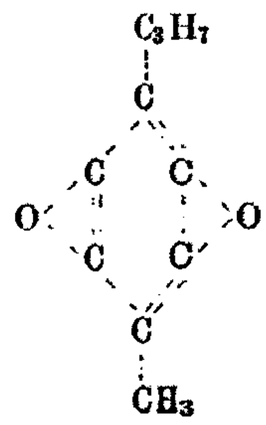
Das Oel besitzt dieselbe Zusammensetzung wie das Safrol und unterscheidet sich nur durch die Erhöhung des Siedepunkts, mithin ist es identisch mit der Verbindung, welche beim Erhitzen des Safrols mit Natrium erhalten wurde. Es liegen hier Polymerisationsprodukte des Safrols vor.

Die Oxydationsversuche haben, neben Oxalsäure, Ameisen- und Propionsäure geliefert, die beiden letzteren setzen eine Methyl- und eine primäre Propylgruppe voraus. Andere intermediäre Oxydationsprodukte treten nur untergeordnet auf. Durch Chromsäure wird das Safrol wie das Naphtalin, vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrannt.

In der Methyl- und Propylgruppe sind 10 Atome Wasserstoff und 4 Atome Kohlenstoff enthalten. Die noch übrigen 6 Atome Kohlenstoff gestatten kaum eine andere Anordnung, als wir sie im Benzol kennen. Unter solchen Umständen erscheint das Safrol als ein Methylpropylbenzol, Cymol, in welchem 4 Wasserstoffatome des Benzols durch 2 Atome Sauerstoff vertreten sind, wie nachstehende Formeln zeigen.



Methylpropylbenzol, $C_{10}H_{14}$.



Safrol, $C_{10}H_{10}O_2$.

Die Auffassung erklärt vollständig das eigenartige chemische Verhalten des Safrols, welches weder mit Alkoholen und Estern, noch mit Phenolen, Chinonen oder anderen Klassen organischer Verbindun-

[1]) Die Analysen wurden von Hrn. Dr. Schiff ausgeführt.

gen Analogien zeigt, sie erklärt die grosse Beständigkeit des Safrols und die äusserst feste Bindung des Sauerstoffs, ferner die Entstehung der Ameisen- und Propionsäure bei der Oxydation. Es könnte zwar auffällig erscheinen, dass keine vom Benzol derivirenden Säuren erhalten werden konnten, doch erinnert dies einerseits an das Verhalten des Naphtalins gegen Chromsäure, andererseits findet es grade in der aufgestellten Strukturformel seine Erklärung, welche ebensowohl durch die Thatsache gestützt wird, dass keine Nitroderivate und keine Sulfonsäuren erhalten werden konnten, als sie auch andererseits damit im Einklang steht, dass nur ein Theil des Wasserstoffs durch Brom ersetzt werden konnte, entsprechend dem Verhalten der primären Propylderivate gegen Halogene.

Der volle Beweis für die Richtigkeit der Formel würde geführt sein, wenn es gelungen wäre, den Sauerstoff des Safrols durch Wasserstoff zu ersetzen und so zum Cymol zu gelangen. Alle Reduktionsversuche verliefen aber, wie bereits erwähnt, resultatlos.

Dagegen spricht das optische Verhalten, die Molekularrefraktion des Safrols und der Umstand, dass mit Hydroxylamin kein Acetoxim erhalten werden konnte, zu Gunsten der in Frage stehenden Struktur des Safrols.

Hr. Professor Dr. O. E. Meyer in Breslau hatte auf meine Bitte die Freundlichkeit, den Brechungsquotienten des Safrols mittelst eines Meyerstein'schen Spektrometers, an dessen Theilkreise die Winkelablesungen bis auf etwa 10 Sekunden genau gemacht werden konnten, nach der Fraunhofer'schen Methode zu bestimmen. Ich verdanke ihm nachstehende Mittheilungen:

»Das Safrol befand sich bei 17.8° C. in einem Steinheil'schen Prisma, dessen brechender Winkel 60° 1′ 50″ beträgt. Die Messungen ergaben für die Natrium- und für zwei Wasserstofflinien nachstehende Werthe des Ablenkungswinkels a, denen die aus denselben berechneten Werthe des Brechungsverhältnisses n und die zugehörigen Werthe der Wellenlänge nach Fraunhofer's Messungen beigefügt sind:

	a	n	R
Rothe Wasserstofflinie	39° 57′ 40″	1.5313	0.0006564 mm
Natriumlinie . . .	40° 22′ 10″	1.5363	0.0005888 »
Blaue Wasserstofflinie	41° 35′ 50″	1.5495	0.0004851 »

Mit Hilfe der hieraus abgeleiteten Cauchy'schen Formel

$$n = 1.5089 + 95.42 \cdot 10^{-10} \cdot R^{-2}$$

wurden statt der beobachteten nachstehende Werthe für n berechnet

1.5311, 1.5364 und 1.5495.

Um aus diesen Beobachtungen, gestützt auf Brühl's und Landolt's Entdeckungen, Schlüsse auf die chemische Constitution des Körpers ziehen zu können, ist zunächst die Molekularrefraktion des-

selben zu berechnen und dann ihr Werth mit dem aus den bekannten Atomrefraktionen hergeleiteten zu vergleichen. Hierzu bieten sich vier verschiedene Möglichkeiten dar, indem man erstens entweder den für die rothe Wasserstofflinie α gemessenen Werth $n_\alpha = 1.5313$ allein benutzen oder den aus allen drei Messungen für unendlich grosse Wellenlänge berechneten Werth $A = 1.5089$ aus der Cauchy'schen Formel entnehmen kann. Zweitens hat man ausserdem die Wahl zwischen der Brühl'schen und der Landolt'schen Formel, so dass im Ganzen folgende vier nach der Weise Landolt's geschriebene Formeln zur Verwendung kommen können; sie liefern für das Safrol die beigefügten Zahlenwerthe, wenn das Molekulargewicht $P = 162$ und die Dichte $\delta = 1.0956$ gesetzt wird.

$$M_\alpha = P\,\frac{n_\alpha - 1}{\delta} = 79.30 \qquad \mathfrak{M}_\alpha = \frac{P}{\delta}\cdot\frac{n_\alpha^2 - 1}{n_\alpha^2 + 2} = 46.13.$$

$$M_A = P\,\frac{A - 1}{\delta} = 75.25 \qquad \mathfrak{M}_A = \frac{P}{\delta}\,\frac{A^2 - 1}{A^2 + 2} = 44.14.$$

Mit diesen beobachteten Werthen sind die nach der Formel $C_{10}H_{10}O_2$ aus den Atom-Refraktionen berechneten zu vergleichen, wobei die Zahlenwerthe, welche Landolt[1]) am Schlusse seiner Abhandlung tabellarisch zusammengestellt hat, zweckmässige Verwendung finden.

Nimmt man zunächst die Kohlenstoffatome einfach gebunden an, so ergeben sich unter der Voraussetzung, dass auch die Sauerstoffatome einfach gebunden seien, die zu kleinen Werthe

$$M_\alpha = 68.6 \qquad \mathfrak{M}_\alpha = 38.36$$
$$M_A = 66.92 \qquad \mathfrak{M}_A = 37.62.$$

Diese werden mit den beobachteten zu angenäherter Uebereinstimmung gebracht werden können, wenn vier Kohlenstoffatome als doppelt gebunden angenommen werden, dann erhält man

$$M_\alpha = 78.2 \qquad \mathfrak{M}_\alpha = 45.48$$
$$M_A = 74.92 \qquad \mathfrak{M}_A = 43.98.$$

Wenn dagegen die Sauerstoffatome nicht einfach, sondern doppelt gebunden sind, so ergeben sich bei einfacher Bindung des Kohlenstoffes die zu geringen Werthe

$$M_\alpha = 69.8 \qquad \mathfrak{M}_\alpha = 39.88$$
$$M_A = 68.08 \qquad \mathfrak{M}_A = 39.08.$$

Von diesen sind drei Werthe durch dieselbe Annahme, dass vier von den Kohlenstoffatomen doppelt gebunden seien, ebenfalls zu ge-

[1]) Berliner akad. Sitzungsbericht 1882, S. 91.

nügender Uebereinstimmung mit der Beobachtung zu bringen, indem durch diese Annahme

$$W_a = 79.4 \qquad M_A = 76.08 \qquad \mathfrak{M}_a = 47.00$$

wird. Dagegen würde, um $\mathfrak{M}_A$ mit dem empirischen Werthe gleich zu machen, besser angenommen werden, dass nur drei Kohlenstoffatome doppelt gebunden seien; dann wird

$$\mathfrak{M}_A = 43.85,$$

während die frühere Annahme von vier doppelten Bindungen den zu grossen Werth

$$\mathfrak{M}_A = 45.44$$

liefern wird.

Hiernach berechtigt das optische Verhalten des Safrols zu keinem ganz bestimmten Schlusse auf die chemische Constitution des Safrols. Jedoch erlangt die Vermuthung, dass drei oder vier Kohlenstoffatome doppelte Bindung besitzen, einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit.«

Die Wahrscheinlichkeit hat eine neue Stütze dadurch gewonnen, dass es in wiederholten Versuchen nicht gelungen ist, das Safrol durch Hydroxylamin in eine Nitrosoverbindung, ein Acetoxim, überzuführen. Die Entdeckung dieser überaus interessanten Kategorie chemischer Verbindungen durch Victor Meyer bietet, wie bekannt, ein sehr bequemes Mittel für die Entscheidung, ob der in der Molekel vorhandene Sauerstoff durch doppelte Bindung an ein Kohlenstoffatom oder mit zwei Kohlenstoffatomen vereinigt ist. Alle Körper, welche die Gruppe $C{:::}O$, wie die Ketone, oder die Gruppe $C\begin{cases} H \\ O \end{cases}$, wie die Aldehyde enthalten, führen diese durch Behandlung mit Hydroxylamin in die Gruppe $C{:::}N{-}OH$ oder $C\begin{cases} H \\ N{-}OH \end{cases}$ über, während Hydroxylverbindungen, wie die Alkohole oder jene Körper, welche ein Sauerstoffatom an zwei Kohlenstoffatame gebunden, enthalten, wie Aether, Aethylenoxyd u. s. w. gegenüber dem Hydroxylamin unwirksam sind und keine Nitrosoverbindungen geben. Der Umstand, dass aus dem Safrol auch bei wochenlangem Zusammenstehen mit Hydroxylamin und der entsprechenden Menge Natriumcarbonat und in wiederholten Versuchen bei mehrfacher Abänderung der Gewichtsmengen keine derartige Verbindung erhalten werden konnte, ist eine neue Bestätigung der aufgestellten Strukturformel des Safrols, in welcher die beiden Sauerstoffatome an je zwei Kohlenstoffatome gebunden gedacht werden.

Die weitere Verfolgung des chemischen Verhaltens dieses interessanten Körper behalte ich mir vor.

Breslau, Laboratorium des Prof. Poleck.

452. August Bernthsen: Ueber das Juglon.

[Vorläufige Mittheilung aus dem Laboratorium von A. Bernthsen, Heidelberg.]

(Eingegangen am 13. August.)

Aus den Fruchtschalen der Walnuss (Juglans regia) hat man schon vor längerer Zeit eine Verbindung gewonnen, welche aus Aether oder Ligroin in gelben Nadeln krystallisirt, in kaltem Wasser kaum, in Alkohol und Aether ziemlich leicht löslich ist, in rothgelben, glänzenden Nadeln sublimirt und sich in Ammoniak und verdünnten Alkalien mit schön purpurrother Farbe löst.

Vogel und Reischauer, welche diese Substanz näher studirt haben, haben sie Nucin oder Juglon genannt, von welchen letzterer Name wegen ihrer Aehnlichkeit mit einem Chinon vorzuziehen ist.

Da mir durch die Güte meines Freundes, Hrn. Dr. A. Semper in Altona, eine kleine Menge Juglon zur Verfügung stand, so habe ich einige Versuche über diese Verbindung angestellt, über die hier vorläufig Mittheilung gemacht werden möge. Bei diesen Versuchen bin ich von meinem Assistenten, Hrn. Alfred Simon aus Saarbrücken, eifrig unterstützt worden.

Nach Vogel und Reischauer[1]) hat das Juglon die Formel $C_{18}H_{12}O_5$ (alt $C_{36}H_{12}O_{10}$), welche aus zwei Verbrennungen und der Analyse einer Kupferbestimmung erschlossen, übrigens nur mit Vorbehalt gegeben wurde.

Zunächst wurden die Analysen der Verbindung wiederholt. Das aus Aether umkrystallisirte Produkt, welches lange, hellrothe, glänzende Nadeln bildete und beim Zerreiben ein gelbes Pulver gab, lieferte exsiccatortrocken folgende Zahlen:

1) 0.2532 g gaben 0.6412 g CO_2 und 0.0908 g H_2O
2) 0.2264 » » 0.5720 » » » 0.0726 » »

	Daraus berechnen sich: I.	II.	Gefunden waren von Vogel und Reischauer III.	IV.
C	69.07	68.90	69.36	69.09 pCt.
H	3.99	3.57	3.89	3.86 »
O	—	—	—	— »

Berechnet für $C_{18}H_{12}O_5$

C_{18}	216	70.13 pCt.
H_{12}	12	3.90 »
O_5	80	25.97 »
	308	100.00 pCt.

[1]) Diese Berichte X, 1542. Vergl. im Uebrigen die Literaturangaben im N. Handwörterbuch der Chemie Bd. III, 899.

Die erhaltenen analytischen Resultate stimmen, wie man sieht, mit den von Vogel und Reischauer gefundenen recht gut überein, weichen aber doch recht wesentlich (beim Kohlenstoff) von den von der Formel $C_{18}H_{12}O_5$ geforderten ab. Mit gleichem und selbst grösserem Rechte hätten eine Reihe anderer empirischer Analysenformeln aus den gefundenen Zahlen abgeleitet werden können. Es erhellt das schlagend aus einem Blick auf die procentische Zusammensetzung z. B. eines Dioxyanthrachinons oder Oxynaphtochinons:

	Ber. für $C_{14}H_8O_4$		Ber. für $C_{10}H_6O_3$	
C	168	70.00	120	68.96 pCt.
H	8	3.33	0	3.45 »
O	64	26.67	48	27.59 »
	240		174	

Besonders letztere Zusammensetzung kommt der durch obige Analysen (besonders II.) constatirten sehr nahe, und es scheint in der That, als ob in dem Juglon ein Oxynaphtochinon vorliege, welches von dem seither bekannten verschieden ist. Ich glaube das aus folgenden Beobachtungen schliessen zu sollen:

1. Wird Juglon mit überschüssigem Zinkstaub der trockenen Destillation unterworfen, so sublimirten — neben etwas wohl unveränderter gelber Substanz — farblose schöne Blättchen, welche die Form und den charakteristischen Geruch des Naphtalins zeigen und offenbar mit diesem identisch sind, wenn auch der beobachtete Schmelzpunkt der (wegen ihrer geringen Menge nicht weiter gereinigten) Blättchen von dem des Naphtalins noch abwich. Sie liefern mit Pikrinsäure eine krystallisirende Verbindung.

2. Dass das Juglon in seinen Eigenschaften an ein Chinon erinnert, ist schon von früheren Forschern bemerkt worden. So lässt es sich leicht durch Zink und Salzsäure oder Zinnchlorür zu einer farblosen Verbindung reduciren, welche Phenolcharakter besitzt, sich in Alkali löst und in dieser Lösung leicht wieder oxydirt. Auch schweflige Säure wirkt reducirend.

3. Dass das Juglon endlich auch den Charakter einer Säure resp. eines Phenols besitzt, geht hervor aus seiner Löslichkeit in Alkalien (durch Säuren wird es aus der frisch bereiteten, nicht zu verdünnten Lösung wieder abgeschieden), und aus der von Reischauer beobachteten Bildung einer Kupferverbindung beim Vermischen der Lösungen von Juglon und Kupferacetat. Reischauer hat von derselben bereits eine Kupferbestimmung ausgeführt; ihr Kupfergehalt stimmt sogar besser zur Formel $(C_{10}H_5O_3)_2Cu$ als zu der nach Reischauer aufstellbaren $C_{18}H_{10}O_5Cu$:

	Gefunden (Reischauer)	Berechnet für $(C_{10}H_5O_3)_2Cu$	Berechnet für $C_{18}H_{10}O_5Cu$
Cu	15.83	15.49	17.16 pCt.

4. Wie auf das gewöhnliche Oxynaphtochinon wirkt auch auf das Juglon Anilin in Eisessiglösung schnell ein unter Bildung einer rothen, in Alkohol löslichen Verbindung.

5. Aus verdünnter Salpetersäure krystallisirt das Juglon anscheinend unverändert in schönen (stickstofffreien), gelbrothen, bei 145—147° schmelzenden Nadeln. Durch Salpetersäure von 1.15 spec. Gew. wird es in eine leicht lösliche Säure übergeführt.

Auf Grund dieser vorläufigen Beobachtungen schon jetzt Vermuthungen über die Beziehungen dieses Körpers zu den bekannten Naphtochinonen anstellen zu wollen, wäre verfrüht. Die synthetische Darstellung desselben soll versucht werden. Ich hoffe mit Hrn. Dr. Semper im Herbst d. J. das zu einer weiteren gemeinsamen Untersuchung erforderliche Material gewinnen zu können.

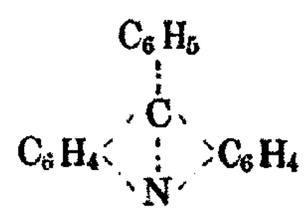
---

453. August Bernthsen: Zur Frage nach den von Acridinen und Chinolinen ableitbaren Ammoniumbasen.

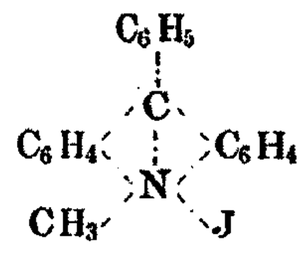
[Mittheilung aus dem Laboratorium von A. Bernthsen, Heidelberg.]

(Eingegangen am 13. August.)

In diesen Berichten Bd. XVI, 1802 ff. und ausführlicher in den Annalen der Chemie Bd. 224, 20 ff. habe ich vor einiger Zeit das Verhalten des Phenylacridins



gegen Jodmethyl näher beschrieben. Es entsteht dabei das Additionsprodukt $C_{19}H_{13}N + CH_3J$, welches ich auf Grund des vorher geführten Nachweises, dass das Phenylacridin eine tertiäre Base ist, als ein quaternäres Ammoniumjodid



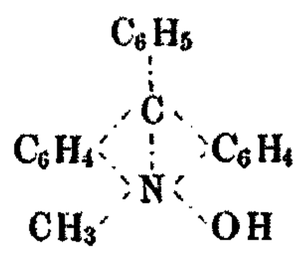
bezeichnet habe. Es charakterisirt sich als solches durch sein Ver-

halten beim Erhitzen, wobei es wieder in seine Componenten zerfällt. Aus diesem Jodid habe ich durch Austausch des Jod gegen Hydroxyl, welcher sowohl durch feuchtes Silberoxyd als durch Natronlauge und selbst Ammoniak bewirkt werden kann, eine Base von der Zusammensetzung $C_{20}H_{17}NO$ dargestellt und in reinem Zustand erhalten. Sie ist in Wasser kaum, wohl dagegen in Alkohol, Aether, Benzol löslich. Bei Temperaturerhöhung zersetzt sie sich ziemlich leicht (durch vierstündiges Erhitzen im Trockenschrank auf 90—95° auf offenem Uhrglas ist sie partiell zersetzt unter Bildung eines in Salzsäure unlöslichen Harzes), und bei stärkerem Erhitzen bildet sich neben Harz nach der Gleichung

$$C_{19}H_{13}N, CH_3OH = C_{19}H_{13}N + CH_3OH$$

das Phenylacridin zurück.

In Anbetracht dieses Verhaltens obiger Base habe ich, obgleich einige ihrer Eigenschaften (Löslichkeit in Aether, Unlöslichkeit in Wasser) von denen des Tetramethylammoniumhydroxyds nicht unwesentlich abweichen, keinen Anstand genommen, sie als quaternäre Ammoniumbase zu betrachten, als Methylphenylacridiniumhydroxyd zu bezeichnen und ihr die Formel



zuzuertheilen. Ich habe dabei meinen Standpunkt folgendermaassen ausgesprochen (l. c. pag. 24): »Ich verstehe demnach unter organischen Ammoniumbasen nicht etwa nur in Wasser leicht lösliche, stark alkalische, in Aether unlösliche Substanzen, sondern allgemein diejenigen Verbindungen, welche sich von dem hypothetischen Ammoniumhydroxyd $NH_4.OH$ durch Ersetzung der vier Wasserstoffatome durch organische Gruppen ableiten, auch wenn sie durch Alkalien oder gar durch Ammoniak aus ihren Salzen abscheidbar und in Aether löslich, in Wasser unlöslich sind. Dass solche Verbindungen bei der Anwesenheit complicirter Atomgruppen in Wasser unlöslich, dagegen in anderen Lösungsmitteln löslich, dass die einen ätzend, die anderen schwächer basisch als Ammoniak sind, erscheint mir kaum merkwürdiger, als z. B. die grosse Verschiedenheit zwischen Ameisensäure und Stearinsäure, welche doch ein und derselben Klasse von Verbindungen angehören.«

Und ferner (l. c. p. 23): »In analoger Weise (wie das Methylphenylacridiniumoxydhydrat) sind auch wohl die aus den Chinolinhalogenalkyladditionsprodukten durch Alkalien entstehenden Basen aufzufassen, denn ihr chemisches Verhalten steht bis zu einem gewissen

Grade in der Mitte zwischen dem obiger Base und dem des Tetramethylammoniumhydroxyds.«

Gegen diese Ausführungen wendet sich Hr. Ad. Claus in einem im letzten Heft dieser Berichte (pag. 1590 ff.) erschienenen Aufsatz (von Claus und C. Richter), und zwar im Wesentlichen gegen folgende zwei Punkte: 1) gegen meine Auffassung obigen Methylphenylacridiniumhydroxyds als einer quaternären Ammoniumbase, und 2) gegen meine in letztcitirtem Satz enthaltene Vermuthung bezüglich der Constitution seiner sog. Alkylchinoline.

Seine Bemerkungen bieten mir einen willkommenen Anlass, die bezüglichen Punkte den HHrn. Fachgenossen etwas ausführlicher zur Beurtheilung vorzulegen.

Hr. Claus sagt zunächst (pag. 1596): »Ich muss gestehen, unter allen den . . . . Eigenschaften, durch welche sich die nach dem Behandeln mit Jodmethyl erhaltene Base von reinem Phenylacridin unterscheidet, kann ich keine einzige entdecken, welche für ein quaternäres Ammoniumhydroxyd charakteristisch wäre. Und die S. 21 (Annalen 224) angeführte Analyse, die übrigens 0.9 pCt. Stickstoff zu viel ergeben hat, kann auch wohl kaum ins Gewicht fallen, da gleich unten auf die leichte Zersetzbarkeit derselben, die schon bei 90—95° C. hervortritt, hingewiesen ist. . . .«

Dem gegenüber muss ich zunächst bemerken, dass bekanntlich manche Verbindungen leicht zersetzlich sind und dennoch ohne erhebliche Schwierigkeit in reinem, analysenfähigen Zustand gewonnen werden können. Dass die Base $C_{20}H_{17}NO$ von F. Bender und mir in reinem Zustand erhalten worden ist, bezeugen ausser den Analysen (s. u.) die Constanz des Schmelzpunkts bei wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol oder Benzol, ihr ganzer Krystall-Habitus, ihr Unverändertbleiben bei der Ueberführung in ihr Nitrat und Zurückgewinnung aus letzterem, endlich der Umstand, dass sie mit Jodwasserstoff wieder glatt in das Jodid $C_{19}H_{13}N, CH_3J$ übergeht. Die vor mehr als Jahresfrist dargestellten Präparate haben sich seitdem völlig unverändert erhalten und besitzen nach wie vor das Aussehen einer wohlcharakterisirten, recht reinen, chemischen Verbindung. Ich lasse die von Hrn. Claus kritisirten Analysen (nicht »Analyse«) folgen:

	Berechnet für $C_{20}H_{17}NO$	Gefunden (Bender)			Berechnet für eine hypothetische Base $C_{20}H_{15}N$ (s. u.)
C	83.63	83.52	83.88	—	89.22 pCt.
H	5.92	6.85	6.84	—	5.58 »
N	4.88	—	—	5.79	5.20 »

Wenn ich auch gerne zugebe, dass diese Analysen keine eleganten sind, so scheint es mir doch unberechtigt, zu sagen, dass sie »kaum ins Gewicht fallen können«. (Hr. Claus erwähnt übrigens nur die mit 0.139 g ausgeführte, 6.6 ccm gegeben habende Stickstoffbestim-

mung.) F. Bender und ich haben von weiteren Analysen (bei nicht allzu reichlich vorhandenem Material) absehen zu dürfen geglaubt, weil die Zahlen immerhin genügend das Vorliegen der gewünschten Verbindung bewiesen, und weil für deren Reinheit empfindlichere Kriterien vorhanden waren, als die Analyse sie bieten konnte. Es liesse sich das leicht näher ausführen.

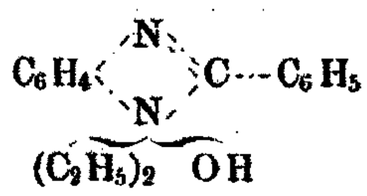
Wenn nun Hr. Claus unter den Eigenschaften dieser Base keine einzige entdecken kann, welche für ein quaternäres Ammoniumhydroxyd charakteristisch ist, so rührt das eben daher, dass er und ich darin abweichen, was wir als für eine Ammoniumbase charakteristisch ansehen. Nach Hrn. Claus gleichen alle Ammoniumbasen dem Tetramethylammoniumhydroxyd so völlig, dass sie aus ihren Salzen nur durch feuchtes Silberoxyd (nicht Alkali) in Freiheit gesetzt werden, alle zerfliesslich resp. in Wasser leicht löslich, in Aether unlöslich, stark alkalisch sind, sich mit Kohlensäure ohne Wasserzutritt zu beständigen Salzen verbinden, die im Exsiccator ihre Kohlensäure nicht verlieren dürfen u. s. f. Sie müssen wohl auch beim Erhitzen tertiäre Basen zurückbilden. Nach meiner Anschauung zeigen zwar die nach dem Typus $NX_4.OH$ zusammengesetzten, seither bekannten Verbindungen meist die oben zusammengestellten Eigenschaften, aber es muss dies nicht nothwendig bei jeder neu zu entdeckenden Verbindung für alle Eigenschaften der Fall sein, so dass Substanzen dieses Typus, welche beispielsweise in Wasser un- oder schwerlöslich, in Aether löslich und von schwächerer Alkalescenz (z. B. gegen CO_2) sind, nicht a priori unmöglich sind. Eine solche Unmöglichkeit a priori zu behaupten, scheint mir bei einer so völlig auf Erfahrung und Induktion gegründeten Wissenschaft, wie es die Chemie ist, unstatthaft; vielmehr hat man, wenn man eine Thatsache feststellt, die gegen eine der Erfahrung entlehnte Regel verstösst, alsdann diese Regel in geeigneter Weise zu modificiren. Ich erblicke also kein Hinderniss darin, die Base $C_{20}H_{17}NO$ ihrer Zusammensetzung entsprechend als Ammoniumbase anzuerkennen, obgleich sie schon durch Alkalien abgeschieden wird und die besprochenen Löslichkeitsverhältnisse zeigt (auch [nach Claus] ein Carbonat bildet, welches beim Trocknen seine Kohlensäure wieder abgiebt); dafür zeigt sie wieder den typischen Zerfall der quaternären Basen in der Hitze unter Rückbildung von Phenylacridin [1]).

---

[1]) Ich will hiermit aber keineswegs gesagt haben, dass nun auch jede Ammoniumbase beim Erhitzen nothwendig einen solchen Zerfall zeigen müsse; möglicherweise verläuft gelegentlich eine Reaktion auch in anderer Weise, zumal wenn die Basen überhaupt leicht zersetzlich oder oxydirbar sind. Auf etwas Derartiges mag das oben erwähnte Auftreten von Harz beim Erhitzen von $C_{20}H_{17}NO$ zurückzuführen sein.

Ist diese Anschauung so »nichtssagend«, dass sie nach Hrn. Claus »weiter nichts heisst«, als »eine organische Ammoniumbase ist eine organische Ammoniumbase«?

Ich stehe übrigens mit dieser Auffassung nicht allein, wie die (schon früher citirten) Arbeiten von Hübner[1]) und seinen Schülern, z. B. über das »Diäthylanhydrobenzdiamidobenzolhydroxyd«,



und ähnliche Basen zeigen, welche auch in Wasser unlöslich, in Aether löslich sind und aus ihren Salzen schon durch Kali- oder Natronlauge, theilweise auch durch Ammoniak abgeschieden werden.

Ich habe gerade darum die Auffindung der Base $C_{19}H_{13}N, CH_3OH$ mit Freuden begrüsst, weil sie mir einen neuen Beitrag zur Beurtheilung der Ammoniumbasen zu liefern scheint, weil sie die erste, in reinem Zustand erhaltene, derartige, von einem Chinolin- resp. Acridinkern sich ableitende Base ist, weil endlich bei Acridinderivaten die einschlägigen Verhältnisse einfacher liegen und leichter zu beurtheilen sind als bei den analogen Chinolinderivaten.

In der That ist bei den aus Halogenalkylchinolin entstehenden Basen die Mannigfaltigkeit der allenfalls denkbaren Erklärungsweisen eine weit grössere als bei den Acridiniumbasen; denn während man beim Chinolin zu solchen Erklärungsversuchen über die Bildungsverhältnisse aller drei (jetzt meist als α, β, γ bezeichneten) Kohlenstoffatome des Pyridinkerns und deren Wasserstoffatome[2]) verfügen kann, kann beim Phenylacridin nur die Beziehung des Stickstoffs zu einem einzigen Kohlenstoffatom, dem der Mittelgruppe, das nicht einmal mehr Wasserstoff gebunden hält, in Betracht kommen.

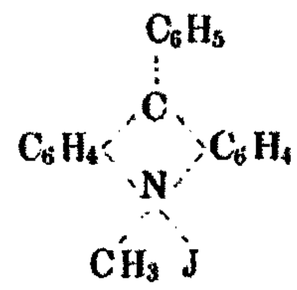
Dies führt mich zur Frage: wie will man sich denn überhaupt die Constitution der besprochenen Acridiniumbase vorstellen, wenn sie keine quaternäre Verbindung sein soll?

Wenn man, in Analogie mit Hrn. Claus' Erklärungsversuche der Chinolinbasen (welche er für alkylirte Chinoline hält, die »ungemein energisch Wasser zurückhalten«), das Methylphenylacridiniumhydroxyd, $C_{19}H_{13}N, CH_3OH$, als ein hypothetisches »Methylphenylacridin«, $C_{20}H_{15}N$, betrachten wollte, das hartnäckig 1 Molekül

[1]) Ann. Chem. Pharm. 210, 360.

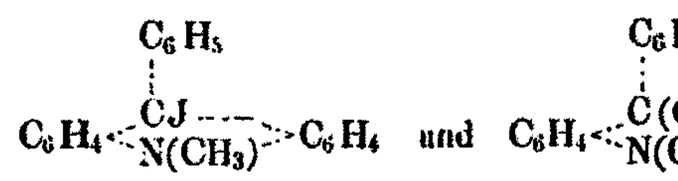
[2]) Die Wasserstoffatome des resp. der Benzolreste dürfen hier wohl ausser Betracht bleiben.

Wasser zurückhalte (oder gebunden halte), so würde das Jodid $C_{19}H_{13}N, CH_3J$ als das jodwasserstoffsaure Salz dieser hypothetischen Base aufzufassen sein und unter Abspaltung von Jodwasserstoff in sie übergehen. Aber wie sollte dieses Jodid

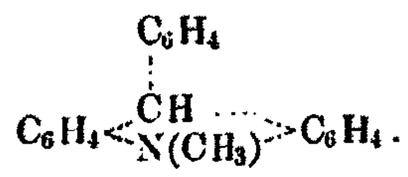


denn eigentlich Jodwasserstoff abgeben? Sollte der dazu erforderliche Wasserstoff aus einem der Benzolreste genommen werden? Welches sollte die Formel dieses hypothetischen Methylphenylacridins sein? Und wie sollte daraus die Rückbildung von Phenylacridin stattfinden?

Es bliebe freilich die Möglichkeit[1]) Jodid und Base aufzufassen als:



also Jod- respective als Oxyderivate des Methylhydrophenylacridins,



Für einen solchen Erklärungsversuch würde von vorn herein die Thatsache sehr unbequem sein, dass die Hydroacridine — was ja so auffällig und für sie so charakteristisch ist — alle keinen basischen Charakter besitzen, welche Eigenschaft durch Substitution von Wasserstoff gegen Jod oder Hydroxyl wohl kaum wieder hervortreten würde. Und wo bliebe dann die Analogie mit dem Acridin, wie sie hervortritt in der Farbe und Fluoressenz, in der Reducirbarkeit zum farblosen Methylhydrophenylacridin? Consequenter Weise könnte man dann die Salze der Acridine analog auffassen, dem salzsauren Acridin also z. B. die Formel

geben! Das obige Jodid, $C_{19}H_{13}N, CH_3J$, erschiene dann als Jodsubstitutionsprodukt eines Triphenylmethanderivates, dessen

[1]) Dieselbe ist auch schon früher von mir erwähnt, aber als unwahrscheinlich betrachtet worden (vgl. Ann. Chem. Pharm. 224, 25).

Jod (des ersteren Eigenschaften entsprechend) auf's leichteste gegen Wasserstoff ausgetauscht werden und (bei Gegenwart von Jodwasserstoff) schon durch gelinde Oxydationsmittel wieder an dessen Stelle treten würde. Eine solche Reaktion wäre nicht viel anders, als wenn aus Methan und Jodwasserstoff schon durch den Sauerstoff der Luft, durch salpetrige Säure u. s. w. (wodurch die Hydroacridine wieder zu Acridinen werden) glatt Methyljodid entstände!

Ich verwahre mich ausdrücklich dagegen, als ob ich etwa Hrn. Claus die oben bekämpften Ansichten zuschriebe; seine eigene Anschauung darf man vielleicht demnächst dargelegt zu sehen hoffen, sobald er sich erst überzeugt hat, dass die Existenz der Base

$$C_{19}H_{13}N, CH_3OH$$

nicht wohl zu bezweifeln ist.

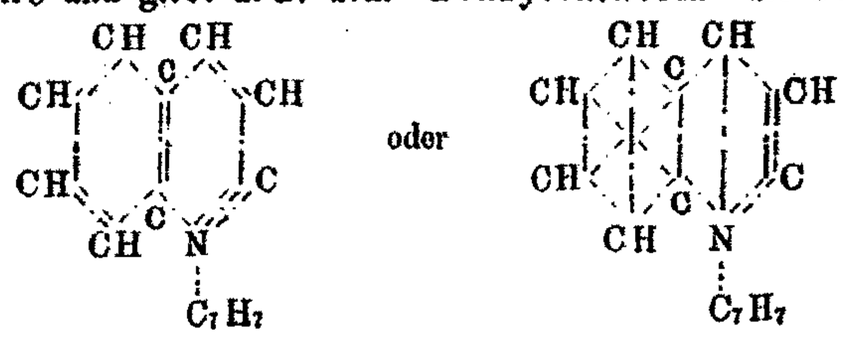
Der zweite Punkt unserer Meinungsverschiedenheit betrifft die Auffassung der aus den Halogenalkyladditionsprodukten des Chinolins durch Silberoxyd oder Alkali entstehenden Basen. Dieselben sind nach Hrn. Claus[1]) »in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol u. s. w. gleich leicht lösliche Substanzen«, welche einerseits die Eigenschaften von quaternären Ammoniumoxydbasen, andererseits die von tertiären Basen gewissermassen in sich vereinigen. Ausgezeichnet sind diese Alkylchinolinbasen durch ihre grosse Unbeständigkeit, insofern sie sich .... mit Begierde an der Luft .... oxydiren. Die frisch bereiteten wässrigen Lösungen reagiren ... (selbst in grosser Verdünnung) .... stark alkalisch und fällen, mit Ausnahme der Alkaliverbindungen, sämmtliche Metallsalze, ja, sie »treiben Ammoniak schon in der Kälte ... aus.« Ihre kohlensauren Salze kann man ... »lange kochen und weit einkochen, ohne dass nachweisbare Mengen der gebundenen Kohlensäure entweichen«; beim Trocknen verlieren sie ihre Kohlensäure.

Trotzdem, wie man sieht, hier die meisten von Hrn. Claus geforderten Kriterien von Ammoniumbasen vorhanden sind, erkennt derselbe die Verbindungen doch nicht als solche an. Für ihn ist es so selbstverständlich, dass eine quaternäre Base aus ihren Salzen durch Alkali nicht abscheidbar sind, und in Aether unlöslich, in Wasser leicht löslich sein muss, dass er in einer Antwort[2]) an Hrn. La Coste sagt, er habe geglaubt, »für den Leserkreis dieser publicirten Arbeiten nicht nöthig zu haben, darauf noch besonders hinzuweisen.

---

[1]) Diese Berichte XVI, 1279 u. 1282.
[2]) Diese Berichte XV, 475.

Hr. Claus erklärt daher die betreffenden Basen für alkylirte Chinoline und giebt z. B. dem »Benzylchinolin« die Formel[1])

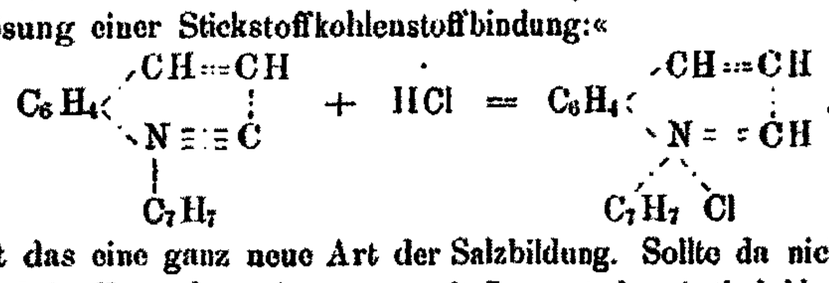


welche nach dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse alle Reaktionen dieser Alkylchinolinbasen am umfassendsten zu erklären vermag«.

Wenn man meinen obigen Darlegungen bezüglich des Methylphenylacridiniumhydroxyds beipflichtet, so wird man sehr wohl in der Lage sein, bis auf Weiteres — weitere experimentelle Forschung vorbehalten — in jenen Basen (leicht zersetzliche, daher schwer rein darstellbare) quaternäre Chinolinverbindungen zu vermuthen. Es scheint mir das kaum so sehr gegen den Geist wissenschaftlicher Forschung zu verstossen, als eine so ungemein entschiedene Bezeichnung dieser Basen als »alkylirte Chinoline« und Aufstellung solcher — ich kann sie nicht anders nennen — gezwungenen Constitutionsformeln für dieselben[2]), obgleich doch ihre Zusammensetzung noch so

[1]) Diese Berichte XV, 478; XVI, 1283. So vollkommen ich mit Hrn. Claus übereinstimme, wenn er sagt, dass aus einem Benzylchinolin seiner Formel »ein kohlensaures Salz nur dann gebildet werden kann, wenn gleichzeitig Wasser mit in Reaktion tritt«, so wenig vermag ich einzusehen, warum die von Claus beobachtete Abspaltung von Kohlensäure aus den Carbonaten dieser Basen beim Trocknen in »überraschend einfacher Weise« »mit dieser Anschauung (d. h. mit obiger Formel) übereinstimmt«. Chemisch gebundenes Wasser der Art, wie es doch in einem hypothetischen Carbonat $(C_9H_6N . C_7H_7)_2, H_2CO_3$ enthalten sein müsste, pflegt sonst im Exsiccator über Schwefelsäure nicht zu entweichen. Bei kohlensaurem Guanidin $(CN_3H_5)_2, H_2CO_3$, das doch auch Carbonat einer Ammoniakbase ist, ist derartiger Zerfall beim Trocknen in Base, Wasser und Kohlensäure unbekannt, ebensowenig zeigt sich Analoges beim thioschwefelsauren Phenylacetamidin, $(C_8H_{10}N_2)_2, H_2S_2O_3$ u. s. w.

[2]) Nach Claus bildet sich aus dem »Benzylchinolin« das salzsaure Salz »unter Lösung einer Stickstoffkohlenstoffbindung:«



Es ist das eine ganz neue Art der Salzbildung. Sollte da nicht gelegentlich Jemand in Versuchung kommen, mit Laurent das Aethylchlorid als salzsaures Aethylen zu betrachten? Interessant wäre übrigens auch, zu versuchen, ob sich an obige Base nochmals Benzylchlorid addiren lässt.

zweifelhaft ist. Keine der Claus'schen Basen: »Aethyl-, Amyl-, Benzylchinolin« giebt auch nur annähernd zu dieser Bezeichnung stimmende analytische Zahlen (die Differenzen belaufen sich auf bis zu 7 pCt., mindestens aber 4 pCt. im Kohlenstoffgehalt); vielmehr deuten alle von Claus mitgetheilten Analysen weit mehr auf Hydroxyde (die Differenzen sind kaum je höher als 2 pCt., oft weit kleiner, zumal beim »Benzylchinolin« bemerkenswerth gering). Es zeigt sich das deutlich aus nachstehender Uebersicht über die nach einigem Trocknen der Oele für Kohlenstoff gefundenen Procentzahlen:

	Berechnet für $C_9H_6N.R$	Gefunden							Berechnet für $C_9H_7N.ROH$
Aethylchinolin:	C 84.1				77.0	77.2			75.4 pCt.
Amylchinolin:	C 84.4		75.7	78.0	79.6	77.3	78.3	80.3	77.4 »
Benzylchinolin:	C 87.3			**80.1**	**80.7**	**81.0**	**81.4**		81.0 »

Hr. Claus erklärt freilich diese enormen Abweichungen von dem, was seine Theorie verlangt, durch die Angabe, dass die Basen (Oele) ungemein energisch Wasser gelöst zurückhalten, was ihnen erst nach und nach durch Kali entzogen werde (im »Benzylchinolin« wären also nach vieltägigem Trocknen über Kali noch über 8 pCt. Wasser enthalten). Es ist das aber eine neue, unbewiesene, Hülfshypothese, und wenn Hr. Claus besonders betont, dass der Kohlenstoffgehalt sich allmählich (kaum beim Benzylchinolin) dem der alkylirten Basen nähere und den etwaigen Ammoniumbasen hinaus wachse, so hat diese Thatsache für mich nicht früher Werth, als bis Hr. Claus constatirt hat, dass z. B. das »Amylchinolin«, das bei der fünften Analyse (die 79.6 pCt. Kohlenstoff gab) fünf mal »mehrere Tage«, also doch wohl 10—14 Tage mit Kali in Berührung gewesen ist, trotz des langen Stehens bei seiner nach Claus so ungemeinen Zersetzlichkeit im Wesentlichen noch unverändert geblieben ist, also z. B. eine annähernd äquivalente Menge salzsauren Salzes zurückbildet. Ueber eine derartige Prüfung findet sich aber weder beim Amyl-, noch beim Aethyl- (oder Benzyl)chinolin etwas angegeben.

Hr. Claus zieht endlich zur Unterstützung seiner Ansichten die Analogie im Verhalten des Chinolins mit dem der Chinabasen heran. Er sagt: Wollte man wirklich wasserunlösliche, ätherlösliche, quaternäre Basen als möglich zulassen, so könne sich das doch nicht auf die vom Chinolin ableitbaren Basen beziehen, wie das Beispiel der viel complicirter zusammengesetzten Chinabasen zeige, deren quaternäre Ammoniumbasen ja den seither bekannten Ammonbasen in ihren Eigenschaften entsprächen.

Auch diesem Argument kann ich keine Beweiskraft zuerkennen. Die bezüglich der Chinabasen in dieser Beziehung bekannten That-

sachen sind nach meiner Meinung viel zu mannichfaltig und zu wenig durchsichtig, um Analogieschlüsse zu gestatten. Durch diese Bemerkung möchte ich das Verdienst der einschlägigen mühevollen Arbeiten von Claus und seinen Schülern nicht schmälern. Aber nach ihren eigenen Ausführungen ist die Analogie zwischen Chinolin und den Chinabasen keine vollkommene. Man denke an das Verhalten des salzsauren *h*-Cinchonidins, Chinins, Cinchonins gegen Anilin, wobei Ammoniak austritt [1]), was beim Chinolin nicht der Fall ist.

Ferner an die Verschiedenheit von Cinchoninbenzylchlorid und salzsaurem Benzylcinchonin [2]), während Chinolinbenzylchlorid und salzsaures »Benzylchinolin« identisch sind. Endlich beachte man die Thatsache, dass Cinchoninbenzylchlorid von Silberoxyd in eine andere Base verwandelt wird als durch Kali, während beide Reagentien auf Chinolinbenzylchlorid in gleicher Weise einwirken.

Weitere experimentelle Forschungen, in welche ich selbst mit einzutreten gedenke, werden hoffentlich zu einer definitiven Lösung der letzt aufgeworfenen Frage führen. Vielleicht gelingt es demnächst aus irgend einem Chinolinabkömmling Verbindungen zu gewinnen, welche so stabil sind, dass die Ermittelung ihrer Zusammensetzung keine grösseren Schwierigkeiten bietet.

Im Uebrigen enthält die Arbeit der HH. Claus und C. Richter — neben einigen Bemerkungen über das Verhalten von Phenylacridin gegen Benzylchlorid [3]) — die Beschreibung zweier nach meiner synthetischen Acridinreaktion dargestellten Basen, des Phenyl-*β*-naphtacridins und Phenylbenz-*β*-naphtacridins, mit deren eingehender Untersuchung nun Hr. Brandt in Claus' Laboratorium beschäftigt ist.

Es werden dadurch meine eigenen bezüglich der Einwirkung von Benzoësäure und Chlorzink auf *β*-Dinaphtylamin und Phenylnaphtylamin beabsichtigten und theilweise schon in Ausführung begriffenen Versuche überholt.

Ich will heute an diese eigenthümliche Collision keine weiteren Bemerkungen knüpfen, möchte aber doch meine HH. Fachgenossen ersuchen, mir die Ausarbeitung der erschlossenen Reaktion (insbesondere auch mit Bezug auf die Synthese von Amido- und Oxyderivaten von Acridinen) noch fernerhin zu überlassen. Es ist das wohl keine

---

[1]) Diese Berichte XIII, 2194.

[2]) Diese Berichte XIII, 2294.

[3]) Dass nach Hrn. Claus und Nicolaysen Benzylchlorid sich nicht mit Phenylacridin verbindet, ist bemerkenswerth; allein ich wüsste nicht, was für Schlüsse daraus gezogen werden könnten, da doch schon Jodmethyl und Jodäthyl durchaus nicht immer gleich leicht in Reaktion treten.

unbillige Bitte, da ich andauernd durch Publicationen gezeigt habe, dass ich in dieser Richtung weiter thätig bin. Die gleiche Bemerkung darf ich mir wohl an dieser Stelle bezüglich des Studiums der Einwirkung von Schwefel auf secundäre Amine und die damit zusammenhängenden Untersuchungen erlauben.

---

454. C. Ullmann: Zur Kenntniss des aus dem sog. flüssigen Dinitrotoluol darstellbaren Nitrotoluidins (F. P. 91.5°) und der sich hiervon ableitenden Verbindungen.

[Aus dem Laboratorium von A. Bernthsen zu Heidelberg.]

(Eingegangen am 13. August.)

Herr A. Bernthsen hat vor einiger Zeit mitgetheilt, dass aus dem sog. flüssigen Dinitrotoluol sich durch Reduktion zwei Nitrotoluidine darstellen lassen [1]). Das eine bei 77.5° schmelzende giebt eine Benzoylverbindung vom Schmelzpunkte 171° und ist das schon bekannte Nitrotoluidin 1, 2, 4 ($CH_3 . NO_2 . NH_2$), welches aus dem festen Dinitrotoluol (F. P. 70.5°) s. Z. erhalten worden ist. Das andere Nitrotoluidin, wahrscheinlich schon von Cunerth auf gleichem Wege, aber in minder reiner Form erhalten [2]), schmilzt bei 91.5, seine Benzoylverbindung bei 167—167.5°.

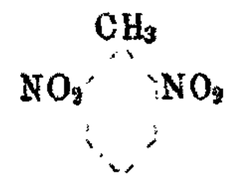
Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Bernthsen habe ich es nun unternommen, die Derivate und die Constitution dieses letzteren Nitrotoluidins zu untersuchen, und das Studium ist nun soweit durchgeführt worden, dass die erhaltenen Resultate hier kurz mitgetheilt sein mögen.

Was zunächst die Constitution des vorliegenden Nitrotoluidins betrifft, so hat schon Cunerth nachgewiesen, dass die Nitro- zur Methylgruppe in Orthostellung befindlich ist [3]). Ich habe seinen bezüglichen Versuch wiederholt und kann bestätigen, dass das (durch Eliminirung der Amidogruppe) erhaltene Nitrotoluol durch Reduktion in Orthotoluidin übergeführt wird, welches durch seine charakteristischen Reaktionen leicht identificirt werden kann. — Wenn man nun bedenkt, dass bei der Bildung von Dinitrobenzol und festem Dinitro-

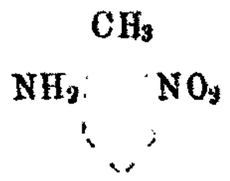
---

[1]) Diese Berichte XV, 3016.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 172, 221.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 172, 225.

toluol die zwei Nitrogruppen sich in m-Stellung orientiren, so erscheint auch in dem Dinitrotoluol, von welchem dies Nitrotoluidin sich ableitet, die *m*-Stellung der Nitrogruppen, d. h. die Constitution



sehr wahrscheinlich. Das Nitrotoluidin besässe also dann die Constitution 1 : 2 : 6 [1]):



Ich habe für diese Anschauung nunmehr einen direkten Beweis erbringen können [2]). Ich habe zunächst aus dem Nitrotoluidin durch Diazotirung ein (neues) Nitrokresol (siehe unten) dargestellt, dies in ein (ebenfalls neues) Amidokresol übergeführt und dann die Amidogruppe nach der Griess'schen Reaktion eliminirt, entsprechend folgender Uebersicht:

		1	2	x
1.	C_6H_3 .	CH_3	NO_2	NH_2
2.	C_6H_3 .	CH_3	NO_2	OH
3.	C_6H_3 .	CH_3	NH_2	OH
4.	C_6H_4 .	CH_3	—	OH.

So resultirte ein Kresol, welches sich mit Eisenchlorid nicht färbte und bei der Kalischmelze eine mit Eisenchlorid sich violett färbende Säure, also Salicylsäure lieferte. Mithin steht auch das OH in o-Stellung zu CH_3, d. h. in dem Ausgangsmaterial befinden sich Methyl- und Amidogruppe in Orthostellung, weshalb dieses ein 1, 2, 6 (oder v-s-) Nitrotoluidin ist.

Ein anderer Beweis hierfür wird weiter unten beim Toluylendiamin erwähnt werden.

Nitrotoluidin, $C_6H_3 . CH_3 . NO_2 . NH_2$ (1 : 2 : 6). Ueber die Eigenschaften dieses Nitrotoluidins sei zunächst hier Einiges nachgetragen. Es krystallisirt aus viel heissem Wasser in prachtvollen, viele

---

[1]) Schon Cunerth hat darauf hingewiesen, dass die Constitution 1 : 2 : 5 oder 1 : 2 : 6 wahrscheinlich sei.

[2]) Auch von anderer Seite sind, nach Erscheinen der Mittheilung des Hrn. Bernthsen, Betrachtungen über die Constitution dieses Toluidins angestellt worden, ohne dass ein zwingender Beweis geführt worden wäre; man vergleiche A. Claus und H. Becker (diese Berichte XVI, 1597).

Centimeter langen, gelben, seideglänzenden Nadeln. Es ist in Alkohol und Aether, sowie in Benzol sehr leicht löslich. Die Analyse ergab (Bernthsen):

	Ber. für $C_7H_8N_2O_2$	Gefunden
C	55.27	55.13 pCt.
H	5.26	5.53 »

Das salzsaure Salz, $C_7H_6 . NO_2 . NH_2, HCl$, lässt sich aus verdünnter salzsaurer Lösung sehr schön in flachen, dicken, langen, glasglänzenden Prismen krystallisirt erhalten. Es ist in heissem Wasser leicht, auch in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich. Die Krystalle dürfen nicht mit Wasser gewaschen werden, da sie sonst Dissociation erleiden und unter Gelbfärbung trübe werden. Dem entsprechend krystallisirt aus einer Lösung des neutralen Salzes in heissem Wasser, wenn man keine Salzsäure zusetzt, theilweise freie Base. Beim Erhitzen über 80° entweicht die Salzsäure (bei 110° vollständig). Die Analyse ergab (Bernthsen):

	Ber. für $C_7H_9N_2O_2Cl$	Gefunden
Cl	18.82	18.74 pCt.

Das schwefelsaure Salz, durch Auflösen der Base in verdünnter Schwefelsäure erhalten, ist in kaltem Wasser relativ schwer löslich. Es bildet kleine, derbe Krystalle, welche, wie das salzsaure Salz, mit reinem Wasser etwas dissociiren, desgleichen mit Alkohol.

Die Acetylverbindung, $C_7H_6 . NO_2 . NH(C_2H_3O)$, wird erhalten aus der Base durch Einwirkung von Acetylchlorid in ätherischer Lösung, wobei sie sich grossentheils neben gebildetem salzsaurem Salze der Base abscheidet. Sie lässt sich von diesem, da sie in kaltem Wasser schwer löslich ist, leicht durch Krystallisation aus angesäuertem heissen Wasser trennen, in welchem sie ziemlich löslich ist. Sie krystallisirt beim Erkalten in prächtigen, mehrere Centimeter langen, farblosen, glänzenden Nadeln, während das salzsaure Salz der Base in Lösung bleibt. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 157.5—158° (Cunerth giebt für die Acetylverbindung seines Nitrotoluidins den F. P. 155.5°).

Das Benzoyl-v-s-Nitrotoluidin, $C_7H_6 . NO_2 . NH . C_7H_5O$, ist bereits früher von A. Bernthsen beschrieben worden. Sein Schmelzpunkt liegt bei 167—167.5° (Cunerth giebt 145—146° an). Es ist in heissem Wasser nur sehr wenig löslich. Kochendes alkoholisches Kali verseift die Verbindung langsam, doch bleibt, bei Anwendung der berechneten Menge Alkali, selbst bei längerem Kochen stets ein Theil der Verbindung unverändert, so dass man zur Verseifung zweckmässiger mit concentrirter Salzsäure auf 180° erhitzt.

Salzsaures Toluylendiamin, $C_7H_6NH_2 . NH_2, HCl$. Nitrotoluidin wird mit Zinn und Salzsäure unter Zusatz von Zinnchlorür

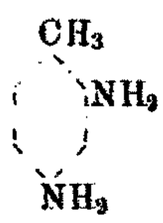
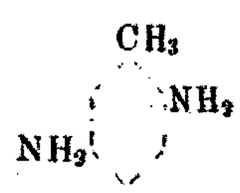
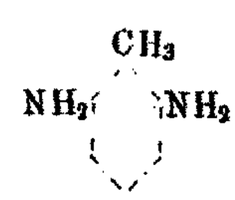
auf dem Wasserbade erhitzt und schliesslich zur Trockne gedampft. Die trockene Masse wird in viel Wasser gelöst, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff gesättigt und so das Zinn gefällt. Aus dem auf dem Wasserbade eingeengten Filtrate krystallisiren auf Zusatz von concentrirter Salzsäure schöne, dicke, farblose Nadeln. Dieselben werden abgesogen, mit concentrirter Salzsäure gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Die Mutterlauge lässt auf Zusatz von concentrirter Salzsäure abermals Kryställchen fallen, welche etwas bräunlich gefärbt sind, die aber durch Waschen mit absolutem Alkohol und Aether nahezu entfärbt werden. Die späteren, durch Eindampfen gebräunten Mutterlaugen werden mit Thierkohle gekocht und die Kryställchen ebenfalls mit Alkohol und Aether gewaschen. Das Salz ist in Wasser ungemein leicht löslich. Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_7H_{11}N_2Cl$	Gefunden
Cl	37.5	37.9 pCt.

Toluylendiamin. Zur Gewinnung des freien Diamins wurde das erhaltene salzsaure Toluylendiamin mit ungefähr der doppelten Menge gebrannten Kalks innig zusammengerieben und die Masse in ein Retörtchen von schwerschmelzbarem Glase gebracht. Alsdann wurde zunächst schwach erwärmt, um das sich bildende Wasser möglichst für sich auszutreiben, alsdann stärker erhitzt; es ging eine anfangs nahezu farblose, später gelbliche bis bräunliche, krystallinisch erstarrende Masse über. Dieselbe wird durch Aufstreichen auf porösen Thon von etwas anhaftendem (braunem) Oel befreit, wodurch dieselbe bedeutend heller wird, alsdann mit möglichst wenig Aether extrahirt, wobei die grösste Menge der Base als krystallinisches nahezu weisses Pulver zurückbleibt. Löst man das so erhaltene Toluylendiamin $C_6H_3 . CH_3 . NH_2 . NH_2$ (1 : 2 : 6) in heissem Wasser, so krystallisiren prismatische, weisse bis gelbliche, einem schiefwinkligen Systeme angehörige Kryställchen aus. Der Schmelzpunkt der bei 40° getrockneten Substanz lag bei 103.5° C. (uncorrig.). Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_7H_6(NH)_2$	Gefunden
C	68.85	69.30 pCt.
H	8.19	8.38 »

Es liegt also hier ein neues Toluylendiamin vor, welchem nach Obigem die Constitution $CH_3 : NH_2 : NH_2 = 1 : 2 : 6$ zukommt. Dieses Toluylendiamin ist das einzige seither unbekannte vom *o*-Nitrotoluol resp. von einem *o*-Nitrotoluidin sich ableitende Diamin, so dass seine Constitution auch schon aus seiner Verschiedenheit von den drei übrigen *o*-Amidotoluidinen hervorgeht. Es ist dies aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

γ-Toluylendiamin F. P. 80°	α-Toluylendiamin F. P. 99°	E-Toluylendiamin F. P. 64°	Neues Toluylendiamin F. P. 103.5°
			

Das neue Toluylendiamin scheint beständiger als andere seiner Isomeren zu sein. Die wässerige Lösung bräunt sich langsam an der Luft. Der Charakter der Base als Diamin der Metareihe zeigt sich in ihren Reaktionen; so färbt sich die schwefelsaure Lösung beim Versetzen mit einem Tropfen Kaliumnitritlösung sofort gelbbraun. Ferner giebt das Toluylendiamin mit salzsaurem *p*-Nitrosodimethylanilin, in geeigneten Verhältnissen zusammengebracht, eine erst grüne, dann dunkelblaue Färbung, welche beim längeren Stehen in violett überging, — wie Aehnliches von O. N. Witt beim gewöhnlichen (1, 2, 4) Toluylendiamin beobachtet worden ist. Mit Eisenchlorid färbt sich das Toluylendiamin 1, 2, 6 tief braun, ebenso durch chromsaures Kali und concentrirte Schwefelsäure.

Nitrokresol, $C_6H_3 . CH_3 . NO_2 . OH$ (1:2:6). Durch Diazotirung lässt sich aus obigem Nitrotoluidin leicht ein neues Nitrokresol gewinnen. Folgendes Verfahren hat sich als besonders geeignet bewährt:

Je 7.6 g Nitrotoluidin werden in einem Gemisch von
27.4 g concentrirter Schwefelsäure und
ca. 250 g Wasser unter Erwärmen

gelöst, die Lösung abgekühlt und dabei gut umgeschüttelt, um das sich ausscheidende Sulfat fein vertheilt zu erhalten; alsdann wird in die durch Eis stark gekühlte Masse 3.7 g $NaNO_2$ in ca. 30 ccm H_2O gelöst langsam eingetröpfelt. Nach mehrstündigem Stehen wurde langsam erwärmt, so dass die Flüssigkeit erst nach etwa 3 Stunden ins Sieden geräth. Nachdem die Gasentwicklung, die schon ziemlich früh beginnt, beendet ist, wird heiss von wenig entstandenem braunen Harz abfiltrirt. Beim Erkalten krystallisiren aus der klaren hellgelben Lösung schöne hellgelbe flockige Massen aus, welche schon fast chemisch reines Nitrokresol darstellen und in der Regel ohne Weiteres verwendet werden können. Die Ausbeuten betrugen bei mehreren Operationen ca. 76 pCt. der theoretischen; man kann sehr wohl 15 g Nitrotoluidin auf einmal verarbeiten. — Das Nitrokresol besitzt eine schöne hellgelbe Farbe und ist von intensiv süssem Geschmack. Es ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt aus heissem Wasser in schönen gelben wolligen Nädelchen. In Al-

kohol und Aether ist es leicht löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 142—143°; schon gegen 140° beginnt es zu erweichen. Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_7H_7NO_3$	Gefunden
C	54.90	54.55 pCt.
H	4.57	4.51 »

Das Nitrokresol scheint nur leicht zersetzbare Salze zu bilden. So löst es sich z. B. in Barythydratlösung und in Natronlauge mit intensiv gelbrother Farbe.

Schüttelt man eine wässerige Lösung von Nitrokresol mit Aether, so geht dasselbe in den Aether, auf Zusatz von Natonlauge wird der Aether beim Umschütteln farblos, während sich das Wasser rothgelb färbt, ein Beweis für den sauren Charakter des Nitrokresols. Indessen konnten die Alkaliverbindungen nicht isolirt werden. Mit salpetersaurem Silber entsteht ein weisser Niederschlag, der in Ammoniak schwer löslich ist und aus verdünnter Salpetersäure umkrystallisirt ein Gewirr von kleinen Nädelchen darstellt.

Salzsaures Amidokresol, $C_6H_3 . CH_3 . NH_2 . OH, HCl$. Das Nitrokresol wird mit Zinn und Salzsäure unter Zusatz von Zinnchlorürlösung auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Masse vollkommen klar wird; die Reduktion tritt ziemlich rasch ein. Hierauf wird der grösste Theil der überschüssigen Salzsäure durch Eindampfen bis fast zur Trockne verjagt und in die verdünnte Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das farblose Filtrat wird im Wasserstoffstrome stark eingeengt und färbt sich dabei hellbraun. Beim Erkalten der ganz concentrirten Lösung scheiden sich schöne glasglänzende Nadeln ab, welche abgesaugt, mit ganz wenig concentrirter Salzsäure gewaschen und dann auf Thon im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet werden. Die Mutterlaugen werden rasch fast völlig eingedampft und im Vacuumexsiccator vollends zur Trockne gebracht; es hinterbleibt eine bräunliche Krystallmasse von noch fast reinem Salz, welche zur Weiterverarbeitung meist noch genügend rein ist.

Das salzsaure Amidokresol stellt schöne weisse, meist schwach röthlich gefärbte Nadeln dar. Es sublimirt vollkommen weiss. Dasselbe ist, so lange es unrein ist, sehr leicht zersetzlich, namentlich färbt es sich in Lösung oder in feuchtem Zustande rasch gelb bis tief braun; in trockenem und reinem Zustand ist es recht beständig. Das salzsaure Amidokresol ist in Wasser und Alkohol ungemein leicht löslich und fällt aus alkoholischer Lösung durch Aether wieder — aber leicht als Syrup — aus.

Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_7H_{10}NOCl$	Gefunden
C	52.66	52.84 pCt.
H	6.27	6.66 »

Amidokresol, $C_6H_3 . CH_3 . OH . NH_2 (1:2:6)$. 1 g salzsaures Amidokresol (1 Molekül) wird mit 1.59 g (1 Molekül) sauren kohlensauren Natrons in concentrirter wässriger Lösung zusammengebracht, wobei Aufbrausen eintritt. Die klare Flüssigkeit wird mehrfach (4—6 Mal) mit Aether ausgeschüttelt, die ätherischen Lösungen abgehoben und der Aether abdestillirt. Es hinterblieb eine dicke Flüssigkeit, die nach dem Erkalten schnell zu einem Magma von nahezu farblosen, concentrisch gruppirten Nädelchen erstarrte. Die Kryställchen färben sich an der Luft rasch röthlich bis bräunlich. Der Schmelzpunkt eines annähernd reinen Präparates lag bei 124—128°.

Das Amidokresol ist in kaltem Wasser schwer, auch in Aether nicht sehr leicht löslich. Natronlauge und Ammoniak lösen es ohne bemerkenswerthe Färbung. Erhitzt man Amidokresol mit concentrirter Schwefelsäure und giesst die Masse in Wasser, so zeigt die Lösung im auffallenden Licht grüne, im durchfallenden fleischrothe Färbung. — In Anbetracht der bekannten leichten Zersetzlichkeit der Amidokresole wurden keine grösseren Mengen der freien Base dargestellt; jedoch scheint dies mit verhältnissmässig geringer Schwierigkeit ausführbar zu sein.

Dioxytoluol 1, 2, 6, $C_6H_3 . CH_3 . OH . OH$. Aus den beschriebenen Verbindungen muss, der Theorie nach, ein Dioxytoluol von der Constitution 1, 2, 6 resultiren. Es wurden daher zur Gewinnung desselben einige Versuche angestellt, wobei die Vorschriften innegehalten wurden, welche Nevile und Winther[1]) zur Darstellung mehrerer Dioxytoluole gegeben haben.

5 g salzsaures Amidokresol wurden in das noch heisse Gemenge von 65 g concentrirter Schwefelsäure und dem gleichen Volum Wasser eingetragen; hierauf wurde Luft durch die Masse geblasen, um die frei gewordene Salzsäure zur grössten Menge zu entfernen. Nach dem Vermischen mit 500 g Wasser wird aussen durch Kältemischung, innen durch eingeworfenes Eis gekühlt und 2.4 g salpetrigsaures Natron, gelöst in ca. 100 ccm Wasser, langsam zugetröpfelt; die Masse wird tiefbraun. Nachdem Alles zugesetzt, wurde langsam erwärmt. Die entstandene Diazoverbindung ist offenbar leicht zersetzlich, da die Stickstoffentwicklung schon bei ca. 15° beginnt; innerhalb 2 Stunden wurde die Temperatur 95° C. erreicht. Nachdem die Gasentwicklung beendet, wurde filtrirt und mit Aether mehrfach ausgeschüttelt. Die tiefrothe ätherische Lösung wird getrocknet, der Aether abdestillirt und der braune ölige Rückstand aus einem kleinen Retörtchen der Destillation unterworfen. Das Uebergehende repräsentirte eine wässe-

[1]) Diese Berichte XV, 2981.

rige Flüssigkeit und ein röthliches Oel und erstarrte im Exsiccator strahlig krystallinisch. Jedoch war die Ausbeute ungemein gering, entsprechend den in analogen Fällen von andern Forschern gemachten Erfahrungen; der grösste Theil des Retorteninhaltes verkohlte. Immerhin bestand das Destillat im Wesentlichen aus dem gewünschten Dioxytoluol, so dass es mir möglich ist, wenigstens Einiges über dasselbe anzugeben.

Zunächst wurde die erhaltene Masse zur weiteren Reinigung auf Thon gestrichen, wodurch dieselbe bedeutend heller wurde, und alsdann aus Benzol umkrystallisirt; so erhalten, bildete das Dioxytoluol kleine fast farblose Nädelchen von schwach bräunlichem Stich, welche zwischen 63 und 66° schmolzen.

Das Dioxytoluol 1, 2, 6 ist von beissendem Geschmack und phenolartigem Geruch; es ist in Wasser leicht löslich, sehr leicht auch in Alkohol, und zeigt die folgenden Reaktionen.

Natronlauge löst dasselbe leicht und fast farblos auf.

Ebenso Ammoniak, doch wurde diese Lösung allmählich schwach schmutzig blau.

Mit Bromwasser entsteht eine weisse Fällung.

Mit Chlorkalklösung entsteht eine prächtig fuchsinrothe Färbung, welche aber rasch in eine gelbbraune überging.

Mit Chloroform und Natronlauge erwärmt giebt dies Dioxytoluol eine rosenrothe Lösung.

Es reducirt ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte. Als es mit Phtalsäureanhydrid erhitzt wurde, und die so erhaltene Masse in Natronlauge gelöst wurde, zeigte diese verdünnte Lösung im durchfallenden Lichte schön rosenrothe Färbung, im auffallenden Lichte die grüne Färbung des Resorcinfluoresceïns.

Es sind bisher, das α- und β-Isorcin mitgerechnet, 6 Orcine bekannt geworden; also der Zahl nach alle theoretisch möglichen. Es muss aber in Anbetracht der geringen Ausbeute noch unentschieden gelassen werden, ob die eben beschriebene Substanz mit einem der beiden Isorcine identisch ist; bis auf den abweichenden Schmelzpunkt zeigte das γ-Isorcin mit ihr grosse Aehnlichkeit. Welche Verhältnisse hier obwalten, muss eine künftige Untersuchung lehren.

Hr. Prof. Bernthsen hatte die grosse Freundlichkeit, mir das Ausgangsmaterial zu vorliegender Arbeit zur Verfügung zu stellen, und es ist mir eine angenehme Pflicht, demselben sowohl hierfür, als auch für die vielfache Unterstützung bei der Ausführung dieser Versuche meinen besten Dank auszusprechen.

455. G. Schultz: Zur Kenntniss der Chinaldinbildung.

(Eingegangen am 14. August.)

In ihrer letzten Mittheilung über Chinaldinbasen sprachen O. Döbner und W. v. Miller[1]) die Vermuthung aus, dass die aus Aldehyd, resp. Paraldehyd und salzsaurem Anilin entstehenden festen Basen wahrscheinlich als Zwischenprodukt bei der Chinaldinbildung nach dem von ihnen entdeckten Verfahren (Kochen von Aldehyd mit Anilin und Salzsäure) aufzufassen sind.

Ich gestatte mir mitzutheilen, dass diese Vermuthung mit den Thatsachen im Widerspruch steht. Da ein Molekül sich unmöglich im Entstehungsmoment anders als späterhin gegen chemische Agentien verhalten kann, so müssten diese festen Basen beim Kochen mit concentrirter Salzsäure in Chinaldin übergehen. Wie ich jedoch bereits früher[2]) angegeben habe, ist dieses nicht der Fall.

Dass die Reaktionen bei den von O. Döbner und v. Miller einerseits und mir andrerseits entdeckten Verfahren der Chinaldindarstellung in verschiedener Weise verlaufen, geht übrigens auch aus denjenigen Produkten hervor, welche neben Chinaldin erhalten werden. Das beim Kochen von Aldehyd, Anilin und Salzsäure gebildete rohe Chinaldin enthält wesentliche Mengen des bereits von Döbner und v. Miller erwähnten Monoäthylanilins. Dagegen ist das durch Schmelzen der festen Basen mit Chlorzink erzeugte Rohprodukt frei von Monoäthylanilin, enthält aber neben Chinaldin Hydrochinaldin und hoch siedende Chinaldinbasen, ausserdem noch neutrale Körper, auf welche ich später zurückkommen werde.

---

456. J. Zimmermann und Albert Müller: Ueber pyrogene Bildung von Dichinolin.

[Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 14. August.)

Die grosse Beständigkeit des Chinolinmoleküls veranlasste uns die Frage näher zu prüfen, ob und in welcher Weise beim Durchleiten von Chinolin durch glühende Röhren das Molekül gespalten werde und ob vielleicht die Bildung eines Dichinolins dabei sich vollziehe? Leitet man nach der Skraup'schen Methode gewonnenes, synthetisches Chinolin durch eine bis zur schwachen Rothgluth erhitzte eiserne Röhre, so sammelt sich in der Vorlage eine dunkelbraune bis schwarze

[1]) Diese Berichte XVII, 1698.

[2]) Diese Berichte XVI, 2600.

ölige Flüssigkeit von schwacher Fluorescenz, welche charakteristisch nach Blausäure riecht und zwar um so intensiver je höher die Temperatur war; vortheilhaft ist es noch eine zweite, gekühlte Vorlage anzubringen und das Chinolin nur langsam (etwa in 3 Sekunden einen Tropfen) durch die Röhre zu leiten. — Das ölige Liquidum wurde der fraktionirten Destillation unterworfen; dabei ging unterhalb 100° nur eine verhältnissmässig geringe Quantität einer Flüssigkeit über, welche bei nochmaliger Destillation zwischen 80—90° siedete und als Benzol erkannt wurde. Oberhalb 100° steigt das Thermometer schnell bis zum Siedepunkt des Chinolins, welches den bei weitem grössten Theil des gewonnenen Produktes ausmacht. Weit oberhalb 360° — bis dahin geht wahrscheinlich nur noch etwas Chinolin über — destillirt ein roth gefärbtes Oel, welches bald krystallinisch erstarrt und durch Waschen der Masse mit Alkohol von einem noch beigemengten nicht erstarrenden Oele getrennt wird; auf diese Weise erhält man farblose glänzende Schuppen, während die alkoholische Lösung starke grüne Fluorescenz zeigt. Erstere lösen sich nicht in Wasser, dagegen in Aether, Benzol, Chloroform, wenig in kaltem, leichter in heissem Alkohol und krystallisiren daraus in silberglänzenden Blättchen oder in büschelförmig gruppirten platten Nadeln, welche bei 191° schmelzen und bei höherer Temperatur unzersetzt sublimiren. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	84.09	84.37 pCt.
H	4.96	4.96 »
N	10.40	10.93 »

Die berechneten Werthe entsprechen einem Dichinolin von der Formel $C_{18}H_{12}N_2$. Dieses Dichinolin ist identisch mit der von Japp und Graham[1]) als Dichinolylin bezeichneten Base. Das salzsaure Salz krystallisirt, ebenso wie das Sulfat, in gelbgefärbten, langen Nadeln, welche durch Wasser bereits zersetzt werden; ersteres ist in Salzsäure leicht löslich und liefert mit Platinchlorid ein schwer lösliches Doppelsalz. Wir beabsichtigen die Arbeit fortzusetzen und besonders das Verhalten des gewonnenen Dichinolins oxydirenden und reducirenden Agentien gegenüber zu prüfen.

---

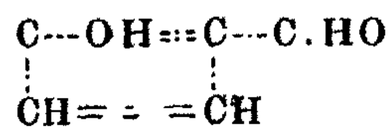
[1]) Chem. Soc. 1881, I, 174.

457. A. Pawlinoff und G. Wagner: Zur Constitution des Furfurols.

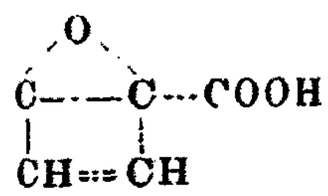
[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Instituts der Land- und Forstwirthschaft in Nowaja Alexandria.]

(Eingegangen am 14. August.)

Nachdem der eine von uns nachgewiesen, dass Aldehyde sich direkt mit den Zinkalkylen zu Alkoholaten secundärer Alkohole verbinden[1]), war es interessant, auch das Verhalten solcher Verbindungen kennen zu lernen, welche, ausser der Aldehydgruppe, noch anders funktionirende Sauerstoffatome enthalten. Von solchen Verbindungen wählten wir vor Allem das Furfurol, einerseits wegen seiner Zugänglichkeit, andererseits aber deswegen, weil seine Constitution neuerdings wieder in Zweifel gezogen wird. Hr. Kanonnikoff[2]) verwirft nämlich auf Grund des Lichtbrechungsvermögens dieser Verbindung die jetzt übliche und vor Kurzem von Odernheimer[3]) bestätigte Constitutionsformel und spricht die Ansicht aus, Furfurol sei, wie früher angenommen wurde, ein Phenolaldehyd



und dass bei der Oxydation desselben zu Pyroschleimsäure eine Atomumlagerung statt hat, da das optische Verhalten dieser letzteren zu der allgemein angenommenen Formel



führt. Diese neu angeregte Frage über die Anwesenheit eines Hydroxyls im Furfurol lässt sich durch das Studium seines Verhaltens zu Zinkäthyl leicht lösen. Ist diese Gruppe zugegen, so muss sie selbstverständlich von den Zinkalkylen angegriffen werden und Anlass zu einer energischen Gasentwickelung geben

$$ROH + Zn(C_2H_5)_2 = ROZnC_2H_5 + C_2H_6$$

und es sind zwei Moleküle Zinkäthyl auf je ein Molekül Furfurol zur Reaktion zu nehmen. Im Falle aber ihre Nichtexsistenz, d. h. wenn das Furfuransauerstoffatom dieselbe Stellung einnimmt, wie in den Oxyden der zweiwerthigen Radikalen, oder wenn das Furfurol ein

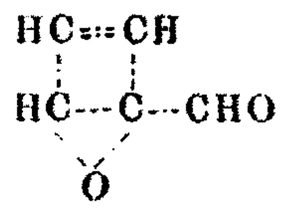
---

[1]) Diese Berichte XVII, 314.

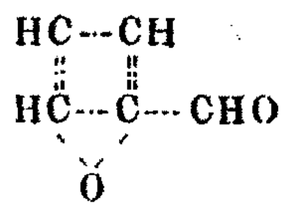
[2]) Journ. d. russ. phys. chem. Gesellsch. 1883, 460.

[3]) Diese Berichte XVI, 2988.

Derivat des Vinyläthers ist, mit anderen Worten, wenn dem Furfurol die eine, oder die andere, von den von Baeyer vorgeschlagenen Formeln



und



zukommt, so war vielmehr zu erwarten, dass an der Reaktion mit Zinkäthyl nur das der Aldehydgruppe angehörende Sauerstoffatom sich betheiligen, das im Furfuran enthaltene aber intakt bleiben würde. Dies war anzunehmen, weil die Zinkalkyle weder auf die Oxyde der einwerthigen, noch auf die Oxyde der zweiwerthigen Radikale einwirken.[1])

Aus dem Nachfolgenden ist zu ersehen, dass das Verhalten des Furfurols zu Zinkäthyl die Annahme einer Hydroxylgruppe im Furfuran gänzlich ausschliesst. Giebt man nämlich zu dem, in einem mit kaltem Wasser abgekühlten Kolben enthaltenen, Zinkäthyl ein Molekül Furfurol, so mischen sich diese Verbindungen ganz ruhig ohne jegliche Gasentwickelung. Die einzige Erscheinung, welche sich beim Vermischen beobachten lässt, ist das Rothfärben der Flüssigkeit. Nach dreitägigem Stehen in kaltem Wasser liess sich in dem Reaktionskolben freies Zinkäthyl nicht mehr wahrnehmen, die rothe Färbung war inzwischen in eine gelbliche übergegangen und der Kolbeninhalt hatte eine zähflüssige Consistenz angenommen. Nach längerem Aufbewahren wurde das Reaktionsprodukt ganz fest und färbte sich braun. Beim Hinzusetzen von Wasser tritt eine von sehr energischer Gasentwickelung begleitete Reaktion ein und es wurde viel Zinkhydroxyd abgeschieden. Das Zersetzungsprodukt wurde nun mit Wasserdämpfen abdestillirt, bis eine Probe des Destillats auf Zusatz von Potasche kein Oel mehr abschied. Mit den Wasserdämpfen war eine beträchtliche Quantität einer öligen Flüssigkeit übergegangen, welche sich am Boden der Gefässe ansammelte. Durch Zusatz von Kaliumcarbonat wurde das Aufschwimmen der Oelschicht und eine beträchtliche Vergrösserung derselben bewirkt. Das von der Potaschelösung abgehobene und über geschmolzenem Kaliumcarbonat entwässerte Rohprodukt wog 28 g, während vom Furfurol 25 g zur Reaktion genommen war. Der äussere Verlauf der Reaktion stimmt also, selbst in den Einzelheiten (in der Roth- und Gelbfärbung), mit der Einwirkung von Zinkäthyl auf

---

[1]) Dass die Oxyde des zweiwerthigen Radikals von Zinkäthyl nicht angegriffen worden, ist von Hrn. Kaschirsky am Aethylenoxyd und von dem einen von uns (Pawlinoff) am Isobutylenoxyd beobachtet worden.

Benzaldehyd überein und führt auch hier, wie dort, zu einem secundären Alkohol. Es genügt das Rohprodukt zwei Mal zu destilliren, um die Hauptfraktion bei 179—180° siedend abzuscheiden. Ausser dieser Hauptportion wurden noch zwei andere erhalten: eine niedriger und eine höher siedende, welche neben Furfurol, wahrscheinlich seine Polymerisationsprodukte enthielten, die wohl beim Trocknen des Rohprodukts über Kaliumcarbonat entstanden waren.

Aethylfurfurcarbinol $C_4H_3O.CH(OH)C_2H_5$ ist ein farbloses, dickflüssiges Liquidum, welches in einer Kältemischung nicht fest wird. Es riecht angenehm gewürzhaft und wird von Wasser in beträchtlicher Menge aufgenommen. Der neue Alkohol ist weit beständiger, als der Furfuralkohol, und lässt sich unter gewöhnlichem Luftdrucke, scheinbar unzersetzt, destilliren. Er siedet constant bei 180° (749 Min.), ist schwerer als Wasser und hat bei 0° das spec. Gewicht = 1.066 und bei 15.5° auf Wasser bei 0° bezogen = 1.053. Ein Versuch, den Essigsäureester des Alkohols darzustellen, lehrte, dass Essigsäureanhydrid, beim Erhitzen in einem Kolben mit Rückflusskühler, auf ihn wasserentziehend einwirkt und ein Gemenge verschiedener Kohlenwasserstoffe giebt. —

Weiter haben wir diese interessante Verbindung noch nicht untersucht, hoffen aber bald im Stande zu sein, Näheres über dieselbe zu berichten. Jedenfalls ist es als festgestellt zu betrachten, dass auf ein Molekül Furfurol bloss ein Molekül Zinkäthyl einwirkt und hiermit ein neuer unwiderlegbarer Beweis geliefert, dass im Furfuran kein Hydroxyl vorhanden ist. Die Reaktion zwischen Zinkäthyl und Furfurol verläuft also vollkommen auf dieselbe Weise, wie bei allen andern Aldehyden gemäss den Gleichungen:

$$C_4H_3O.CHO + Zn(C_2H_5)_2 = C_4H_3O.CH.(OZnC_2H_5)C_2H_5,$$

$$C_4H_3OCH(OZnC_2H_5)C_2H_5 + 2H_2O = C_4H_3OCH(OH)C_2H_5 + C_2H_6 + Zn(OH)_2.$$

Nowaja Alexandria, $\frac{1.}{13.}$ August 1884.

458. Carl Hell und H. Stüroke: Ueber das Wurmsamenöl.

(Eingegangen am 14. August.)

Das ätherische Oel des Wurmsamens, der Blüthenköpfchen von *Artemisia Vahl* u. a. Arten, ist schon mehrfach Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen gewesen, und zwar zum Theil mit sehr abweichenden Resultaten. Abgesehen von den verschiedenen Angaben, welche sich in der älteren Literatur über die Bestandtheile des rohen Wurmsamenöls bei Trommsdorff[1]), Hirzel[2]) und Völckel[3]) vorfinden, ist auch über die Zusammensetzung des Hauptbestandtheils desselben, des sauerstoffhaltigen Oels, keine Einigung erzielt. Die Annahme von Kraut und Wahlforss[4]), dasselbe habe nach der Reinigung mit weingeistigem Kali die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ und der daraus durch Phosphorpentoxyd entstehende Kohlenwasserstoff sei Cynen, $C_{10}H_{16}$, ist wohl die am meisten vertretene. Aber gerade diese letztere, zuletzt noch von Gräbe[5]) adoptirte Ansicht ist durch die Versuche von Faust und Homeyer[6]) wieder zweifelhaft geworden. Nach diesen letztgenannten Forschern ist der durch Behandeln des Wurmsamenöls mit Phosphorsäureanhydrid entstehende Kohlenwasserstoff identisch mit Cymol. Daraus ergiebt sich aber für die ursprüngliche Verbindung die Formel $C_{10}H_{16}O$ und nicht $C_{10}H_{18}O$. Neuere Untersuchungen zur Beseitigung dieser Widersprüche sind uns nicht bekannt geworden, und wir benutzten daher mit Freude die Gelegenheit zu einer erneuten Untersuchung, als uns durch die Liberalität der chemischen Fabrik von Böhringer und Geyer in Winnenden eine grössere Quantität Wurmsamenöls zur Verfügung gestellt wurde.

Das rohe Wurmsamenöl wurde zunächst der fraktionirten Destillation unterworfen, wobei die Hauptmasse (ca. $^4/_5$) zwischen 172 bis 175° überging. Die höher siedenden, schliesslich eine Temperatur von 320° erreichenden Fraktionen waren nur unbedeutend und wurden daher, ebenso wie auch der über 320° siedende, pechartige Rückstand vorderhand nicht weiter berücksichtigt. Die zwischen 172 — 175° siedende Hauptfraktion des rohen Wurmsamenöls besass eine gelbliche Farbe, welche auch bei wiederholter Destillation nicht verschwand.

---

[1]) Trommsdorff, Neues Journ. 3, 312.

[2]) Jahresber. 1854, 592; 1855, 655. Die in der Zeitschr. für Pharm. veröffentlichten Originalabhandlungen Hirzel's konnten wir uns leider nicht verschaffen.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 38, 110; 87, 312.

[4]) Ann. Chem. Pharm. 128, 293.

[5]) Diese Berichte V, 680.

[6]) Diese Berichte VII, 1427.

Durch Rectificiren über Natronhydrat wurde ein constant zwischen 172.5 und 173° siedendes Produkt erhalten, das nur noch einen ganz schwachen, erst beim Vergleichen mit einer vollkommen farblosen Flüssigkeit bemerkbaren Schein ins Gelbliche besass. Durch Destillation über metallisches Natrium konnte es schliesslich ganz farblos erhalten werden. Es zeigte dann den Siedepunkt 172.6 (uncorr.) und hatte ein specifisches Gewicht von 0.9255 bei 16°.

Zur weiteren Reinigung wurde ein Theil dieses Oels mit einer Lösung von übermangansaurem Kali behandelt, das unangegriffen gebliebene Oel mit den Wasserdämpfen abdestillirt und dann nochmals über metallischem Natrium rectificirt. Das vollkommen farblose Oel siedete höchstens $^1/_{10}$° niedriger als vorher, bei 172.5° uncorr. und hatte ein specifisches Gewicht von 0.9275 bei 16°, 0.8981 bei 50°, 0.8553 bei 100°.

Mit diesen Oelen von verschiedener Reinheit wurden eine Anzahl Elementaranalysen ausgeführt, welche sich in der folgenden Tabelle zusammengestellt finden.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	78 64	78.60	78.34	78.24	77.75	78.03 pCt.
H	11.86	11.79	11.73	11.70	11.37	11.62 »

I. und II.: Nur durch Destillation gereinigtes Oel.

III.: Ueber Natronhydrat rectificirtes Oel.

IV.: Ueber Natrium rectificirtes Oel.

V. und VI.: Mit Kaliumpermanganat und Natrium gereinigtes Oel.

Das Mittel aus allen sechs Analysen ist: 78.27 pCt. C und 11.68 pCt. H; das Mittel aus den beiden letzten mit dem reinsten Oel ausgeführten Analysen: 77.90 pCt. C und 11.50 pCt. H. Die Formel $C_{10}H_{18}O$ verlangt: 77.92 pCt. C und 11.69 pCt. H.

Von dem reinsten Oel wurde noch die Dampfdichte nach Hofmann's Methode im Anilindampf bestimmt.

Gefunden wurden d = 4.98 und 5.03, für $C_{10}H_{18}O$ berechnet sich d = 5.33.

Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Wurmsamenöl.

Zu dieser und allen weiteren Reaktionen diente das über Natronhydrat destillirte Oel vom Siedepunkt 172.5 bis 173°. 150 g desselben wurden in einem Kolben mit gleich viel Phosphorpentoxyd zusammengebracht und durch Umschütteln gemengt. In der Kälte fand selbst bei mehrtägigem Stehen keine Einwirkung statt, erhitzte man jedoch am besten in einem Sandbad das Gemenge gegen 60°, so trat eine heftige, mit starker Wärmeentwickelung und stürmischer Dampfbildung

verbundene Reaktion ein, welche es nothwendig macht, dass der Kolben mit einem Rückflusskühler in Verbindung gebracht wird. Nach dem Nachlassen des Siedens wurde die Reaktion durch stärkeres Erhitzen vollends zu Ende geführt und die flüssigen Produkte nach dem Erkalten von dem schwarzbraunen, zähen Phosphorsäuresyrup abgegossen, der letztere in Wasser gelöst, wobei sich eine neue Menge Oel abschied, welches mit dem Abgegossenen vereinigt wurde. Die aus etwa 1200 g Wurmsamenöl und 1200 g Phosphorsäureanhydrid erhaltenen öligen Produkte wurden vereinigt und aufs Neue mit 50 g Phosphorpentoxyd gekocht und abgegossen. Ihre Menge betrug nicht ganz die Hälfte des angewandten Wurmsamenöls.

Bei der fraktionirten Destillation ging schon zwischen 120—166° eine kleine Menge über, zwischen 166 und 180° destillirte mehr als die Hälfte, zwischen 180 bis 300° war die übergehende Menge wieder sehr unbedeutend, dagegen ging zwischen 300 bis 335° etwa $^2/_5$ der Gesammtmenge über, wobei noch ein kleiner, nicht mehr destillirbarer Rückstand hinterblieb. Die bis 180° siedenden Fraktionen sind dünnflüssig und wasserhell, während die über 300° siedenden Fraktionen dickflüssig werden und eine gelbblaue Fluorescenz zeigen. Der zwischen 120 — 166° überdestillirende Theil wurde noch einige Male über Natrium fraktionirt, da aber nur wenige Cubikcentimeter im Ganzen vorhanden waren, so konnte kein Produkt von constantem Siedepunkt erhalten werden. Der Geruch dieser niedrigsiedenden Fraktionen war der der Petroleumkohlenwasserstoffe, auch ergab eine Elementaranalyse, welche mit einem zwischen 150 — 162° siedenden Produkte ausgeführt wurde, Zahlen, welche auf die Anwesenheit eines wasserstoffreicheren Kohlenwasserstoffs hindeuten.

Gefunden wurden: 86.80 pCt. C und 13.18 pCt. H.
Für $C_{10}H_{18}$ berechnet sich: 87.03 » » » 12.97 » »

Aus der zwischen 166—180° siedenden Hauptportion konnte schon nach wenigen Destillationen ein farbloses, lichtbrechendes, leicht bewegliches Produkt von aromatischem, an Citronenöl erinnerndem Geruch isolirt werden, welches ganz constant bei 174.5° unter 731 mm bar. uncorr. siedete und bei der Elementaranalyse folgende Zahlen lieferte:

	I.	II.	$C_{10}H_{16}$ verlangt
C	88.33	88.12	88.23 pCt.
H	11.98	11.97	11.76 »

Eine nach Hofmann's Methode im Anilindampf ausgeführte Dampfdichtebestimmung ergab d = 4.35, berechnet für $C_{10}H_{16}$ d = 4.7. Sein specifisches Gewicht wurde mittelst der Westphal'schen Wage bei 15° zu 0.8500, bei 50° zu 0.8238 und bei 100° zu 0.7851 bestimmt.

Der durch Wasserentziehung aus dem Wurmsamenöl vorzugsweise gebildete Kohlenwasserstoff ist daher Cynen, $C_{10}H_{16}$.

Daneben entstehen, jedoch nur in minimaler Menge, wasserstoffreichere Kohlenwasserstoffe, welche entweder in dem nur unvollständig gereinigten Wurmsamenöl schon als solche enthalten gewesen sein mögen, oder aus einem beigemengten wasserstoffreicheren Körper $C_{10}H_{20}O$ (?) entstanden sind. Auch die Möglichkeit, dass ein kleiner Theil der Verbindung $C_{10}H_{18}O$ bei der Einwirkung von Phosphorpentoxyd in das wasserstoffärmere Cymol einerseits und wasserstoffreichere Kohlenwasserstoffe andererseits zerfällt, darf nicht unberücksichtigt bleiben.

Ein grosser Theil des Cynens wird bei seiner Bildung aus dem Wurmsamenöl polymerisirt und hauptsächlich in Dicynen, $C_{20}H_{32}$, verwandelt. Dasselbe ist in dem oberhalb 300° siedenden, ca. $^2/_5$ der Gesammtmenge des Reaktionsproduktes betragenden Antheil enthalten. Trotz seines hohen Siedepunktes lässt es sich sehr schwer vom Wasser befreien, und nur durch wiederholte Destillation über wasserfreie Phosphorsäure und metallischem Natrium war es möglich, bei der Elementaranalyse für Dicynen einigermaassen stimmende Zahlen zu erhalten.

	I.	II.	$C_{20}H_{32}$ verlangt
C	87.51	87.80	88.23 pCt.
H	11.52	11.39	11.76 »

Sein Molekulargewicht ergiebt sich aus zwei gut stimmenden, nach V. Meyer's Luftverdrängungsmethode ausgeführten Dampfdichtebestimmungen, wobei d = 9.1 und 9.2 gefunden wurde, während sich für $2(C_{10}H_{16})$ d = 9.4 berechnet.

Das Dicynen ist ein gelbliches, schwach blau fluorescirendes, klares Oel, das jedoch gewöhnlich durch einen geringen Wassergehalt trüb erscheint. Sein genauer Siedepunkt ist wegen der hohen Temperatur schwierig zu bestimmen, die Hauptmenge destillirte zwischen 328 bis 333°. Im Rückstand bleiben braune, kaum mehr zu destillirende Produkte, welche beim Erkalten asphaltartig erstarren und wahrscheinlich aus noch höheren Polymeren des Cynens bestehen.

Von besonderer Wichtigkeit war das Verhalten des Cynens gegen concentrirte Schwefelsäure. Gleiche Gewichte Cynen und schwach rauchende Schwefelsäure wurden unter Abkühlung mit einander vermischt. Schon beim Stehen färbte sich die Mischung schwarzbraun und es liess sich deutlich die Bildung von schwefliger Säure wahrnehmen, welche sich beim Erwärmen im Wasserbade zu einer starken Entwickelung der letzteren steigerte. Schon hierdurch ergiebt sich ein Unterschied gegenüber dem Cymol, welches sich ohne Färbung und Schwefeldioxydentwickelung in rauchender Schwefelsäure aufzulösen vermag. Nach beendigter Einwirkung wurde die entstandene Sulfosäure von dem unveränderten, beziehungsweise polymerisirten Cynen

durch Verdünnen mit Wasser, Abheben der Oelschicht und Destillation im Wasserdampfstrom getrennt und die saure Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt neutralisirt. Beim Abdampfen des Filtrats schied sich eine reichliche Menge perlmutterglänzender Blättchen aus, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser leicht ganz rein erhalten werden konnten, und welche in allen ihren Eigenschaften Krystallwassergehalt, Löslichkeit durchaus mit den von Kraut[1]) für das Baryumsalz der Cymolsulfosäure aus Kümmelöl angegebenen übereinstimmen.

Das bei 115° getrocknete Salz enthielt:

	I.	II.	$(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba$ verlangt
Ba	24.30	24.41	24.33 pCt.
SO_3	28.80	28.54	28.42 »

Die Krystallwasserbestimmung ergab für das lufttrockene Salz: 8.32 pCt. H_2O; $(C_{10}H_{13}SO_3)_2 . Ba . 3H_2O$ verlangt 8.68 pCt. H_2O.

Im Gegensatz zu den Angaben von Beilstein und Kupfer[2]) fanden wir jedoch, dass ein grosser Theil des Krystallwassers (6.7 pCt.) schon beim längeren Verweilen über Schwefelsäure entweicht, und auf diesen Umstand dürfen wohl die zum Theil widersprechenden Angaben über den Wassergehalt des cymolsulfosauren Baryums zurückzuführen sein.

Zwei Löslichkeitsbestimmungen zwischen 12 und 13° ausgeführt ergaben in 100 Theilen Wasser 2.00 und 1.96 Theile wasserfreies Salz. Kraut fand bei 12° in 100 ccm Lösung 1.954 und 1.933 trockenes Salz; Beilstein und Kupfer erhielten etwas höhere Zahlen: 2.503 und 2.599 Theile Salz in 100 Theilen Wasser. Diese letzteren beziehen sich wohl auf das wasserhaltige Salz, lassen sich jedoch auch andernfalls durch die höhere Temperatur 16 bis 19° erklären.

Nach diesen Beobachtungen ist kein Zweifel mehr, dass in der That, wie schon Faust und Homeyer nachgewiesen haben, cymolsulfosaurer Baryt entstanden ist. Andererseits folgt aber aus den Analysen des freien Kohlenwasserstoffs, sowie aus der beim Auflösen in concentrirter Schwefelsäure beobachteten starken Entwickelung von schwefliger Säure, dass dieser Kohlenwasserstoff Cynen und nicht Cymol ist. Dem ersteren lassen sich jedoch schon durch die oxydirende Wirkung der concentrirten Schwefelsäure 2 Wasserstoffatome entziehen, wodurch es in Cymol verwandelt wird. Dadurch unterscheidet sich das Cynen wesentlich von anderen Terpenen gleicher Zusammensetzung, bei welchen ein so leichter Uebergang in Cymol noch nicht nachgewiesen ist.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 192, 222.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 170, 282.

Wir haben ferner das Verhalten des Wurmsamenöls gegen Phosphorpentachlorid und Salzsäure näher untersucht. Lässt man 1 Molekül Wurmsamenöl zu 1 Molekül Phosphorpentachlorid fliessen, so erfolgt unter geringer Erwärmung Salzsäureentwickelung und in der Kühlröhre setzten sich Krystalle ab, welche durch Vereinigung des Wurmsamenöls mit der Salzsäure entstanden sind, aber so leicht zerflossen, dass eine nähere Untersuchung nicht möglich war. Beim Destilliren des durch Phosphorpentachlorid entstandenen Produkts findet eine heftige Reaktion statt, wobei eine reichliche Bildung von Dicynen constatirt werden konnte.

Ueber die Einwirkung der Salzsäure auf Wurmsamenöl, welche wir nur oberflächlich untersuchten, finden sich in der nachfolgenden Abhandlung noch genauere Angaben.

Stuttgart, chemisches Laboratorium der technischen Hochschule (organisch synthetische Abtheilung) Juli 1884.

---

459. Carl Hell und Ad. Ritter: Ueber die Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf Wurmsamenöl.

[Erste Mittheilung.]

(Eingegangen am 14. August.)

Durch die vorstehende Untersuchung von Hell und Stürcke ist die Zusammensetzung des reinen Wurmsamenöls mit grosser Wahrscheinlichkeit gleich $C_{10}H_{18}O$ nachgewiesen worden. Zur weiteren Begründung dieser Formel, sowie um Aufschluss über die Bindungsweise des Sauerstoffatoms zu erhalten, haben wir die Einwirkung der gasförmigen Halogenwasserstoffsäuren auf das Wurmsamenöl genauer studirt.

Ueber die Einwirkung der Halogene und ihrer Wasserstoffverbindungen liegen bis jetzt nur vereinzelte Beobachtungen vor.

Völckel[1]) und Hirzel[2]) fanden, dass trockenes Salzsäuregas von Wurmsamenöl unter schwachem Erwärmen und geringer Färbung absorbirt werde, dass dabei eine harte, campherähnliche Krystallmasse entstehe, welche jedoch so leicht zerfliesslich sei, dass eine nähere Untersuchung derselben nicht möglich wäre.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 87, 315.

[2]) Nach Angaben von Gmelin's Handb. der Chem., IV. Aufl., Bd. 7, 297.

Eine ähnliche Verbindung beobachteten auch Hell und Stürcke, als sie Wurmsamenöl mittelst eines Kühlers in Phosphorpentachlorid einfliessen liessen. An denjenigen Stellen, wo die durch Zersetzung des Phosphorpentachlorids freiwerdende Salzsäure mit dem zufliessenden Wurmsamenöl in Berührung kam, zeigte sich eine schöne Krystallbildung, deren Isolirung jedoch damals auch nicht gelang. Auch als sie zur Gewinnung dieser Verbindung in grösserer Menge trockenes Salzsäuregas in Wursamenöl einleiteten, trat eine lebhafte Absorption unter starker Wärmeentwicklung ein, und bei der Destillation wurde beinahe ganz reines Cynen erhalten. Eine krystallisirte Verbindung konnte jedoch damals nicht beobachtet werden, wohl nur deshalb, weil dieser Versuch während des Sommers angestellt und nicht für genügende Abkühlung Sorge getragen wurde.

Ueber die Einwirkung des Jods finden sich Angaben bei Hirzel[1]) sowie bei Kraut und Wahlforss.[2]) Nach dem Ersteren bildet sich beim Lösen von einem Theil Jod in sechs Theilen Wurmsamenöl eine dunkelbraunrothe Masse, aus welcher sich schwarze Krystallblättchen absetzen, während durch Wasser Essigsäure, Propionsäure, Jodwasserstoffsäure und vielleicht Jodpropyl ausgezogen werden soll. Beim Destilliren der Lösung gehe Propionsäure, Angelicasäure und Jodoform neben Cymol, Jodwasserstoff, Cynen und dickflüssige, als Cinacrol, Cinaephon und Cinaephan bezeichnete Substanzen über. Kraut und Wahlforss erhielten bei dem Auflösen von Wurmsamenöl in Kaliumtrijodid einen Brei von grünlich metallglänzenden Krystallnadeln von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O.H_2O.J$. Dieselben grünlich metallisch schillernden Krystalle hatte der Eine von uns schon früher beim Auflösen von Jod in Wurmsamenöl unter Abkühlung zu beobachten Gelegenheit. Dieselben lösten sich leicht in Aether, schwerer in Petroleumäther und schieden sich nach dem Verdunsten des Lösungsmittels anscheinend unverändert wieder ab, zersetzten sich aber nach längerem Aufbewahren unter Bildung eines tiefdunkel gefärbten Oels. Beim Zersetzen mit Natronlauge wurde wieder Wurmsamenöl regenerirt. Die durch Waschen mit Petroleumäther gereinigten Krystalle enthielten 41.12 und 41.8 pCt. Jod, entsprachen somit der von Kraut und Wahlforss aufgestellten Formel, welche 42.47 pCt. Jod verlangt. In ähnlicher Weise wurde auch beim vorsichtigen Zutropfen von Brom in gut gekühltes Wurmsamenöl eine leicht zerfliessliche und wenig beständige röthlich gefärbte Krystallmasse erhalten, welche durch Umkrystallisiren nicht gereinigt werden konnte und die bei zwei Brombestimmungen 33.23 und 33.34 pCt. Brom ergab, während die Formel $C_{10}H_{18}OBr$ 34.2 pCt. Brom verlangt.

---

[1]) Jahresber. für Chem. 1855, 655.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 128, 293.

Die ungewöhnliche Zusammensetzung dieser beiden Additionsprodukte, besonders des Bromprodukts, legte die Vermuthung nahe, dass das Halogenmolekül sich nicht einfach angelagert, sondern zunächst substituirend eingewirkt habe, und dass dann erst der gebildete Bromwasserstoff mit dem Wurmsamenöl in Verbindung getreten sei. Eine genaue Untersuchung der bei der Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf Wurmsamenöl entstehenden Produkte war daher auch aus diesem Grunde von grossem Interesse.

I. Einwirkung von Salzsäuregas auf Wurmsamenöl.

Rohes Wurmsamenöl wurde über Natronhydrat rectificirt und mehrmals fraktionirt destillirt und der zwischen 172—173° siedende Theil zu unsern Untersuchungen verwendet. In 500 g desselben wurde trockene Salzsäure eingeleitet und mit Wasser gekühlt, so dass die Temperatur nie über 10—12° stieg. In dem Maasse als Salzsäure absorbirt wurde, färbte sich die Flüssigkeit dunkel bis braunroth und nach einiger Zeit setzten sich einzelne schöne prismatische oder tafelförmige Krystalle ab, bis schliesslich die ganze Masse krystallinisch erstarrte. Die Krystalle in trockenem Luftstrom abgesaugt und zwischen kaltem Filtrirpapier gepresst, schmolzen zwischen 30—35°, zerflossen beim Liegen an der Luft unter Salzsäureentwicklung und wurden auch beim Kochen mit Wasser vollständig in Wurmsamenöl und Salzsäure zersetzt. Es sind wohl dieselben Krystalle, welche schon Völckel unter den Händen gehabt hat; sie entsprechen einer Verbindung von 1 Molekül $C_{10}H_{18}O$ mit 1 Molekül HCl. Zwei Analysen, die eine durch blosse Digestion mit Silbernitrat, die andere im zugeschmolzenen Rohr ausgeführt, ergaben 15.17 und 16.22 pCt. Chlor. Die Formel $C_{10}H_{18}O.HCl$ verlangt 18.63 pCt. Chlor. Die kleine Abweichung erklärt sich wohl genügend durch den äusserst hygroskopischen Charakter der Verbindung und die dadurch veranlasste Schwierigkeit, sie in ganz reinem Zustand zu erhalten.

Durch Wasser werden die Krystalle schon in der Kälte vollständig in Salzsäure und Wurmsamenöl zerlegt, das bei dieser Zersetzung resultirende Oel siedet, über Natronhydrat und metallischem Natrium rectificirt, constant bei 172.5° und lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{18}O$
C	77.84	77.92 pCt.
H	11.49	11.69 »

Beim Erhitzen der Krystalle findet gleichfalls Zersetzung in Salzsäure und Wurmsamenöl statt. Bei der Destillation wurde nach dem Entweichen der Salzsäure ein bei 172—173° siedendes Oel erhalten, das bei der Elementaranalyse folgende Zahlen ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{18}O$
C	78.88	77.92 pCt.
H	11.64	11.69 »

Der etwas zu grosse Kohlenstoffgehalt erklärt sich wohl durch die Annahme, dass bei der höheren Temperatur neben der einfachen Zersetzung in $C_{10}H_{18}O$ und HCl auch schon geringe Mengen des Kohlenwasserstoffs Cynen sich bilden, wie weiter unten noch näher ausgeführt werden wird.

Auch bei längerem Stehen der Verbindung tritt eine Zersetzung ein. In einem zugeschmolzenen Rohr hielt sie sich gut während der Winterkälte, zerfloss aber nach und nach, als es wärmer wurde, wobei sich unten im Rohre Wassertröpfchen ansammelten.

Anders verläuft die Einwirkung der Salzsäure auf Wurmsamenöl in der Wärme.

Leitet man trockenes Salzsäuregas in Wurmsamenöl, welches sich in einem erwärmten Wasserbade befindet, so färbt es sich zunächst ebenfalls dunkelbraunroth und nach einiger Zeit findet eine deutliche Abspaltung von Wasser statt, welches sich als schwerere Schicht zu Boden setzt, und wenn man nun das Produkt der Einwirkung erkalten lässt, so erstarrt es gleichfalls krystallinisch. Der so entstandene Körper ist jedoch ein ganz anderer als wie der vorhergehende. Die durch Absaugen und Abpressen von dem anhaftenden Oele befreiten Krystalle sind luftbeständig und durch Wasser nicht zersetzbar. Sie sind in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol Ligroin, Eisessig leicht löslich und lassen sich besonders gut aus Alkohol umkrystallisiren, wobei sie in schönen farblosen, seideglänzenden, lanzettförmigen Tafeln erhalten werden. Sie schmelzen zwischen 50 und 51° und erstarren nach dem Erkalten wieder krystallinisch. Ihre Zusammensetzung entspricht einem Cynendihydrochlorid, $C_{10}H_{18}Cl_2$. Zwei Chlorbestimmungen ergaben 33.95 pCt. und 34.02 pCt. Chlor, eine Elementaranalyse 57.61 pCt. Kohlenstoff und 8.62 pCt. Wasserstoff. Für die Formel $C_{10}H_{18}Cl_2$ berechnen sich 33.97 pCt. Chlor, 57.41 pCt. Kohlenstoff, 8.61 pCt. Wasserstoff.

Da die Ausbeute des Körpers bei wiederholten Darstellungen ziemlich differirte, so wurden die günstigsten Versuchsbedingungen, insbesondere der Einfluss der Temperatur genauer zu ermitteln gesucht.

Je 100 g Wurmsamenöl wurden etwa 2 Stunden beziehungsweise bis die Wasserabspaltung erfolgte, der Einwirkung von trockener Salzsäure bei verschiedenen Temperaturen unterworfen.

Bei 80—85° erstarrte das Produkt nicht mehr in der Winterkälte.

Bei 60° wurde eine halbflüssige Krystallmasse erhalten.

Zwischen 40 und 50° erstarrte das Produkt vollkommen krystallinisch. Aus 100 g Wurmsamenöl wurden hier zwischen 70—72 g rohen Cynendihydrochlorids erhalten.

Auch beim Umkrystallisiren aus Alkohol darf die Temperatur 40 bis 60° nicht überschreiten, wenn nicht die Ausscheidung der Krystalle sehr vermindert oder ganz verhindert werden soll. Löst man die Krystalle in siedendem Alkohol auf, so findet Zersetzung statt und es theilt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten. Auch bei längerem Stehen der alkoholischen Mutterlaugen bei Zimmertemperatur tritt eine ähnliche Zersetzung ein.

Das Cynendihydrochlorid besitzt einen eigenthümlich campherartigen Geruch und verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig.

Bei der trockenen Destillation entwickeln sich Ströme von Chlorwasserstoff und zwischen 174—176° destillirt fast vollständig ein Kohlenwasserstoff über, welcher nach wiederholter Rectifikation über Natronhydrat und metallischem Natrium vollkommen chlorfrei erhalten werden konnte und sich als reines Cynen, $C_{10}H_{16}$, erwies.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{16}$
C	88.15	88.23 pCt.
H	11.62	11.76 »

Zur Darstellung grösserer Mengen dieses Cynens wurden die bei der Cynendihydrochloriddarstellung erhaltenen nicht krystallisirbaren Produkte wiederholt der Destillation unterworfen und das stets noch chlorhaltige Produkt mit Wasserdämpfen destillirt, die Oelschichte abgehoben, über Chlorcalcium getrocknet und nochmals über Natronhydrat und metallischem Natrium destillirt, wobei ganz reines farbloses Cynen als wasserhelle, stark lichtbrechende, leicht bewegliche, im Geruch an Citronenöl erinnernde Flüssigkeit erhalten wurde. Ein Theil des Cynens wird nebenbei polymerisirt und in Dicynen und höhere Polymere verwandelt. Doch scheint die Polymerisation in viel geringerem Grade bei der Zersetzung des Cynendihydrochlorids durch die Wärme zu erfolgen, als wenn Salzsäuregas bei höherer Temperatur zwischen 80 und 100° auf Wurmsamenöl einwirkt und dadurch die Bildung des Cynendihydrochlorids überhaupt vermieden wird. Wenigstens wurde bei der Destillation der so entstehenden Produkte eine nahezu die Hälfte derselben betragende Menge eines über 300° siedenden Oels erhalten, während bei der Destillation des reinen Cynendihydrochlorids nur unbedeutende Mengen von höher Siedendem beobachtet werden konnten.

Durch Wasser und Kalihydrat wird das Cynendihydrochlorid in ganz gleicher Weise zerlegt, es wird nicht mehr Wurmsamenöl, sondern Cynen gebildet. Das bei längerem Kochen des Cynendihydrochlorids mit Wasser oder Kalilauge am aufsteigenden Kühler ent-

stehende Oel destillirte zwischen 174—176° und gab bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{16}$
C	87.71	88.23 pCt.
H	12.01	11.76 »

Aus diesen Beobachtungen geht hervor, dass die von Hell und Stürcke beobachtete Cynenbildung bei der Einwirkung von Salzsäure auf Wurmsamenöl in drei ganz bestimmten und wohl zu unterscheidenden Phasen erfolgt. Zuerst addirt sich die Salzsäure mit dem Wurmsamenöl zu der unbeständigen Verbindung $C_{10}H_{18}O . HCl$, hierauf wird dieses Produkt durch weitere Mengen von Salzsäure und bei etwas höherer Temperatur unter Wasserabspaltung und Bildung von Cynendihydrochlorid zerlegt und schliesslich spaltet dieses bei noch höherer Temperatur Salzsäure ab, wobei es in Cynen übergeht.

Dieser Zersetzungsvorgang lässt sich durch folgende 3 Gleichungen ausdrücken:

I. $C_{10}H_{18}O + HCl = C_{10}H_{18}Cl(OH)$.

II. $C_{10}H_{18}Cl(OH) + HCl = C_{10}H_{18}Cl_2 + H_2O$.

III. $C_{10}H_{18}Cl_2 = C_{10}H_{16} + 2HCl$.

Die Bildung einer Verbindung $C_{10}H_{18}(OH)Cl$ scheint gegen die Annahme einer Ketongruppe CO im Wurmsamenöl zu sprechen. Dagegen macht sie das Vorhandensein einer Sauerstoffverkettung wie in dem Aethylenoxyd sehr wahrscheinlich.

Durch Aufnahme von Salzsäure entsteht zunächst ein dem Monochlorhydrin vergleichbares Additionsprodukt, dessen Hydroxylgruppe durch die weitere Einwirkung der Salzsäure in bekannter Weise verändert wird. Gegen die Annahme einer CO-Gruppe im Wurmsamenöl spricht auch das indifferente Verhalten desselben gegen freies und salzsaures Hydroxylamin. Beim Kochen mit einer alkoholischen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin mit Wurmsamenöl krystallisirte das erstere unverändert wieder heraus, ohne dass die beim Campher und anderen Ketonen beobachteten krystallisirbaren Oxime nachgewiesen werden konnten.

Ganz ähnlich verläuft auch die Einwirkung der Brom- und Jodwasserstoffsäure auf Wurmsamenöl. Auf die Resultate dieser Untersuchungen werden wir in einer zweiten Abhandlung zurückkommen.

Stuttgart, chemisches Laboratorium der technischen Hochschule (organisch-synthetische Abtheilung), Juli 1884.

460. Carl Hell und E. A. Kehrer: Ueber die Einwirkung des Broms auf Lävulinsäure (β-Acetopropionsäure).

(Eingegangen am 14. August.)

Ausser einer kurzen Bemerkung von Tollens[1]), dass durch Zusatz eines Tropfens Brom zu Lävulinsäure keine Erwärmung, sondern eine erst nach längerer Zeit verschwindende Gelbfärbung eintrete, finden sich keine weiteren Angaben über diesen Gegenstand. Danach konnte es scheinen, als ob die Lävulinsäure sich indifferent gegen Brom verhalte und wir waren daher sehr überrascht, bei einem Vorversuche, bei welchem wir gasförmiges Brom auf Lävulinsäure einwirken liessen, unter starker Erwärmung und reichlicher Bromwasserstoffentwickelung einen schön krystallisirenden Körper entstehen zu sehen. Wir nehmen vorläufig davon Abstand, über die verschiedenen Wege, welche wir zur Gewinnung dieses gebromten Produktes eingeschlagen haben, hier ausführlichere Mittheilung zu machen, und geben nur die Methode an, bei welcher wir die beste Ausbeute erzielten und bei welcher wir deshalb auch schliesslich stehen geblieben sind.

5 g roher, zwischen 225—250° siedender, nach der Methode von Grote und Tollens[2]) dargestellter Lävulinsäure werden in 10 g Aether gelöst und in die Mischung mit Hülfe eines kleinen Hahntrichters die 2 Mol. Brom entsprechende Menge, d. i. 13.80 g oder etwa 4.7 ccm, tropfenweise unter stetem Umschütteln langsam zufliessen gelassen.

Zuerst verläuft die Einwirkung des Broms ziemlich ruhig; bald aber erhitzt sich die Flüssigkeit so stark, dass der Aether ins Sieden kommt und es kann bei zu raschem Zutritte des Broms, wenn nicht mit Wasser gekühlt wird, die Flüssigkeit aus dem Kölbchen herausgeschleudert werden. Während das Brom zufliesst, entweichen Ströme von Bromwasserstoff. Nach Zugabe des letzten Tropfens Brom giesst man die flüssige Masse in eine flache Porzellanschale und rührt mit einem Spatel tüchtig um. In wenigen Minuten sind die Reste des Aethers und fast aller Bromwasserstoff entwichen und es hinterbleibt eine nur schwach gelblich gefärbte, feste, krystallinische Masse. Dieselbe wird mit etwas Wasser übergossen resp. angerührt, auf einem Saugfilter scharf abgesogen, mehrere Male mit wenig Wasser nachgewaschen und dann zwischen Fliesspapier gepresst.

Aus 50 g roher Lävulinsäure erhielten wir auf diese Weise 101 g eines noch etwas feuchten, aber schon ziemlich reinen Produktes.

---

[1]) Diese Berichte VII, 1377; Ann. Chem. 175, 187.

[2]) Diese Berichte VII, 1375; X, 1440. Ann. Chem. 175, 181; 206, 207.

Auch in wässriger Lösung geht die Bildung des Bromproduktes leicht, aber viel langsamer von statten. Löst man die Säure in ihrem doppelten Gewichte Wasser, setzt dann die berechnete Menge Brom hinzu, so findet, wie schon Tollens beobachtet hat, keine merkliche Einwirkung statt. Lässt man jedoch die Mischung einige Tage stehen (wobei im vorliegenden Falle direktes Sonnenlicht Zutritt hatte), so scheidet sich die Verbindung in schönen, nadelförmigen Krystallen aus, welche nach dem Absaugen und Abwaschen mit Wasser fast vollkommen weiss sind. Zur Reinigung wird das Rohprodukt mit dem 3—4fachen Gewichte Wasser ganz kurze Zeit im Wasserbade erwärmt, wobei der grösste Theil sich auflöst, während der nicht gelöste schmilzt und sich am Boden des Gefässes als schwach gelbgefärbte, ölige Schicht abscheidet, von der die klare Lösung abgegossen wird. Beim Erkalten derselben, ja, fast momentan, scheidet sich dann der neue Körper in Form deutlicher, schön weisser Nadeln aus, welche durch noch 3—4mal wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser vollkommen rein erhalten werden.

Zuerst erhielten wir ein Produkt, welches zwischen 97—100°, dann ein solches, das zwischen 104 und 108° schmolz und nach wiederholtem Umkrystallisiren stieg der Schmelzpunkt auf 112—113°. Weitere Reinigung veränderte diesen Schmelzpunkt dann nicht mehr. Beim Erhitzen auf 130—140° tritt Bräunung und später Zersetzung unter Bromwasserstoffentwickelung ein. Die Zusammensetzung dieser reinsten Säure entsprach einer Dibromlävulinsäure. Zwei Brombestimmungen gaben:

58.08 und 58.11 pCt. Brom,

während die Formel $C_5H_6Br_2O_3$ 58.39 pCt. Brom verlangt.

Eine mit einem Gemenge von Bleichromat und Bleioxyd ausgeführte Elementaranalyse ergab:

22.25 pCt. Kohlenstoff und 2.50 pCt. Wasserstoff,

für $C_5H_6Br_2O_3$ berechnen sich:

21.90 pCt. Kohlenstoff und 2.19 pCt. Wasserstoff.

Die Dibromlävulinsäure ist im Gegensatze zu der äusserst zerfliesslichen Lävulinsäure nicht hygroskopisch. Sie löst sich sehr leicht in Aether, Alkohol, Eisessig, Essigsäureanhydrid, Essigäther und Aceton, schwer in kaltem Wasser, Chloroform und Benzol, nur spurenweise in Schwefelkohlenstoff und so gut wie nicht in kaltem Petroleumäther; Wasser, Benzol und Chloroform nehmen sie beim Kochen leicht auf, Petroleumäther löst sie dagegen auch beim Kochen nur in geringer Menge und siedender Schwefelkohlenstoff noch schwieriger auf.

Die schönsten Krystalle erhielten wir aus einer heissen und verdünnten wässrigen Lösung nach dem Erkalten als büschelförmig gruppirte Nadeln, ferner aus siedendem Chloroform, Benzol, sowie aus

einem kalten Gemenge von Aether und Benzol, aus welchem beim langsamen Verdunsten des Aethers ziemlich dicke Säulen von anscheinend rhombischem Habitus anschossen. Kaltes Wasser wirkt auf die Dibromlävulinsäure nicht ein; versetzt man eine kalte, wässrige Lösung der Säure mit Silbernitrat, so entsteht keine Fällung, dagegen wird die Säure beim Erwärmen und durch längeres Kochen mit Wasser unter Gelbfärbung und Abspaltung von Bromwasserstoff und etwas Kohlensäure vollständig zersetzt, wie folgender quantitativer Versuch ergiebt.

0.8890 g der Säure wurden mit einer reichlichen Menge Wasser 2 Tage lang am Rückflusskühler gekocht, die entweichende Kohlensäure in Barytlösung geleitet und das gefällte Baryumcarbonat in Baryumsulfat übergeführt.

Erhalten wurden 0.1424 g Baryumsulfat = 0.0268 g Kohlensäure oder 3.0 pCt. Kohlensäure. Für die vollständige Abspaltung der COOH-Gruppe aus $C_5H_6Br_2O_3$ in der Form von Kohlensäure berechnen sich 16.2 pCt. Kohlensäure. Von der Flüssigkeit wurde dann etwa $^1/_3$ abdestillirt, doch konnten wir im Destillate nichts Flüchtiges und in Aether Lösliches auffinden; die im Destillationsgefässe zurückgebliebene Flüssigkeit wurde gleichfalls mit Aether ausgeschüttelt, ohne jedoch in der Aetherlösung etwas Fassbares auffinden zu können, und dann zur Bestimmung des abgespaltenen Bromwasserstoffs mit Silbernitrat gefällt, wobei 1.1803 g Bromsilber, entsprechend 0.50225 g Brom oder 96.75 pCt. der bei vollständiger Abspaltung der 2 im Molekül enthaltenen Bromatome als Bromwasserstoff theoretisch zu findenden Menge erhalten wurde. Die geringe Differenz ist ohne Zweifel nur auf die beim Ausschütteln mit Aether nicht zu vermeidenden Verluste zurückzuführen.

Aus dieser Bestimmung ergiebt sich, dass die Verbindung nur zum Theil unter Abspaltung der COOH-Gruppe zersetzt wird, dass dagegen alles Brom als Bromwasserstoff heraustritt. Ueber die Natur der weiter entstehenden Zersetzungsprodukte können wir noch keine genaueren Angaben machen und müssen wir dies späteren Versuchen mit grösseren Substanzmengen vorbehalten. Desgleichen beabsichtigen wir das Verhalten der Dibromlävulinsäure gegen Ammoniak, Silberoxyd, Kalilauge u. s. w. genauer zu studiren und hoffen auch bald über die uns nicht unwahrscheinliche Existenz einer Monobromlävulinsäure Mittheilung machen zu können.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass wir auch die synthetisch aus Acetsuccinsäureester gewonnene β-Acetopropionsäure, von der uns eine kleine Quantität durch die Güte des Hrn. Dr. F. Gantter zur Verfügung gestellt wurde, der Einwirkung des Broms unterworfen und eine Dibrom-β-acetopropionsäure mit ganz gleichen Eigenschaften erhalten haben. Auch diese Säure, welche in denselben unter dem

Mikroskope nicht zu unterscheidenden nadelförmigen Krystallen anschoss und bei einer Brombestimmung 58.35 pCt. Brom ergab, schmolz zwischen 112—113° und verhielt sich gegen Lösungsmittel genau wie die aus der Lävulinsäure des Rohrzuckers erhaltene.

Es ist dies ein weiterer Beweis für die schon von Conrad [1]) und Tollens [2]) nachgewiesene Identität der beiden Säuren.

Stuttgart, Chemisches Laboratorium der technischen Hochschule (organische Abtheilung). Juli 1884.

---

461. William J. Comstock u. Wilhelm Königs: Zur Kenntniss der China-Alkaloïde.

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

(Eingegangen am 14. August.)

Vor einigen Jahren hat der Eine von uns durch Behandlung von Cinchonin $C_{19}H_{22}N_2O$ mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid Cinchoninchlorid [3]) $C_{19}H_{21}N_2Cl$ und aus diesem durch Kochen mit alkoholischem Kali eine sauerstofffreie Base $C_{19}H_{20}N_2$ [4]) erhalten, das sog. Cinchen. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 220—230° ging das Cinchen unter Abspaltung von Chlormethyl und Ammoniak und unter gleichzeitiger Aufnahme von Wasser über in das sog. Apocinchen [4]) $C_{18}H_{17}NO$.

Wir haben das Studium dieser Basen wieder aufgenommen und gleichzeitig das Chinin und das mit dem Cinchonin isomere Cinchonidin in ähnlicher Weise untersucht. Aus dem Cinchonidin erhielten wir eine Base, welche in chemischer und krystallographischer Beziehung mit dem Cinchen identisch zu sein scheint. Aus dem Chinin entsteht eine dem Cinchen entsprechende Base, welche die Elemente von einem Molekül Wasser weniger enthält als das Chinin, für welche wir den Namen »Chinen« vorschlagen.

Ehe wir auf die Beschreibung dieser schön krystallisirten Derivate eingehen, sei es uns gestattet, die früheren Angaben über die Darstellung des Cinchoninchlorids und Cinchens zu ergänzen, sowie die analytischen Belege betreffs des Cinchens und seiner Abkömmlinge

---

[1]) Diese Berichte XI, 2177; Ann. Chem. 188, 217.
[2]) Diese Berichte XII, 334.
[3]) Diese Berichte XIII, 285.
[4]) Diese Berichte XIV, 1852.

nachzutragen, welche in der damaligen Mittheilung: »Zur Constitution des Cinchonins« der Kürze halber fortgelassen worden waren.

Zur Darstellung von Cinchoninchlorid werden 30 g getrocknetes salzsaures Cinchonin mit 40 g Fünffach-Chlorphosphor zusammen gepulvert und mit 200 g Phosphoroxychlorid unter häufigem Umschütteln im Wasserbade auf 50° bis höchstens 60° erwärmt, bis eine mit Wasser und Ammoniak versetzte Probe sich klar mit Aether ausschütteln lässt. Nach Zersetzung der Chlorphosphor-Verbindungen wird das Reaktionsprodukt unter Abkühlen mit überschüssigem Ammoniak versetzt. Nach einigem Stehen scheidet sich das Cinchoninchlorid als krystallinische weisse Masse ab; dieselbe wird auf Thontellern getrocknet, mit warmem Aether extrahirt und nach dem Erkalten von etwas unverändertem Cinchonin filtrirt. Die Ausbeute an rohem Cinchoninchlorid, wie es beim Verdunsten des Aethers zurückbleibt, beträgt etwa 75 pCt. des angewandten wasserfreien salzsauren Cinchonins. Die völlige Reindarstellung gelingt leicht in der früher angegebenen Weise durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol.

Will man das Cinchoninchlorid in Cinchen überführen, so kann man ohne weitere Reinigung den nach dem Verjagen des Aethers zurückbleibenden Syrup mit etwa dem gleichen Gewicht Aetzkali und der 4—5fachen Menge absoluten Alkohols am Rückflusskühler kochen, bis die aus einer Probe durch Fällen mit Wasser und Extrahiren mit Aether erhaltene Base sich nicht mehr chlorhaltig erweist, was nach etwa 24stündigem Kochen der Fall ist. Hierauf wird der Alkohol verdampft, das Produkt mit Wasser versetzt und die harzig ausfallende Base durch Dekantiren oder Ausschütteln mit Aether von der Lösung der Kaliumverbindungen getrennt.

Zur Reinigung wird dieselbe mit einer dem angewandten Cinchoninchlorid etwa gleichen Menge Weinsäure und Wasser unter Zusatz von Thierkohle gekocht. Beim Erkalten erstarrt das Filtrat zu einem Brei von weissen verfilzten Nadeln; dieselben werden scharf abgepresst und in Sodalösung eingetragen. Das Cinchen scheidet sich dabei zuerst weichharzig ab, wird aber bald, namentlich beim Kratzen mit einem Glasstab festkrystallinisch. Durch Umkrystallisiren aus Aether und schliesslich aus Ligroïn lässt es sich dann leicht rein erhalten. Die Ausbeute an dem einmal aus Aether umkrystallisirten Produkt beträgt etwa 50 pCt. vom angewandten salzsauren Cinchonin.

Die aus Ligroïn umkrystallisirte Base schmilzt bei 123—125°. Sie erwies sich chlorfrei und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{20}N_2$
C	82.28	82.61 pCt.
H	7.65	7.25 »
N	9.91	10.14 »
	99.84	100.00 pCt.

Das bei 120° getrocknete Platindoppelsalz dieser Base hinterliess nach dem Glühen 28.3 pCt. Platin statt der berechneten 28.7 pCt.

Durch ca. 8stündiges Erhitzen von Cinchen (2 g) mit Salzsäure (10 ccm) vom spec. Gewicht 1.19 entsteht das Apocinchen, welches sich in Form des gelben schwerlöslichen salzsauren Salzes ausscheidet. Dasselbe wurde aus kochender verdünnter Salzsäure wiederholt umkrystallisirt unter Zusatz von Thierkohle und dann durch Ammoniak die Base in Freiheit gesetzt. Aus heissem Alkohol krystallisirt das Apocinchen in fast farblosen Nadeln vom Schmp. 209°.

	Gefunden I.	II.	III.	Berechnet für $C_{18}H_{17}NO$
C	82.3	—	82.05	82.13 pCt.
H	7.1	—	6.93	6.47 »
N	5.0	5.2	5.05	5.3 »

Analyse III wurde mit einer Probe von einer zweiten Darstellung ausgeführt.

8 g reines Cinchen gaben 2.3 salzsaures Apocinchen. Ausser Ammoniak und Chlormethyl scheint sich dabei eine Chlor-haltige noch nicht genauer untersuchte Base zu bilden.

Durch Eintragen von Apocinchen in geschmolzenes Kali (6 Theile) wurde Oxyapocinchen erhalten, welches aus der alkalischen Lösung nicht mehr durch Kohlensäure gefällt wird, sich in verdünnten Säuren auch beim Erwärmen nicht mehr löst und welches daher leicht von unangegriffenem Apocinchen getrennt werden kann. Die aus kochendem Alkohol umkrystallisirte Substanz schmilzt gegen 267°.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{17}NO$
C	78.07	77.5 pCt.
H	6.6	6.1 »

Mit der Untersuchung des Cinchens und seiner Derivate sind wir zur Zeit noch beschäftigt.

Cinchonidinchlorid. $C_{19}H_{21}N_2OCl$.

Das Cinchonidinchlorid wurde schon vor uns nach der früher für die Gewinnung des Cinchoninchlorids gegebenen Vorschrift dargestellt von Hrn. Dr. H. Schmalzigaug, welcher uns die weitere Bearbeitung desselben mit dankenswerther Bereitwilligkeit überlassen hat.

Wir behandelten das getrocknete salzsaure Cinchonidin ebenso mit Phosphorpenta- und Phosphoroxychlorid wie oben für das Cinchonin angegeben wurde. Zur Reinigung des Cinchonidinchlorids bedienten wir uns der von Hrn. Schmalzigaug empfohlenen Methode; wir stellten das neutrale salzsaure Salz dar, welches aus heissem Wasser umkrystallisirt wurde. Die durch Ammoniak in Freiheit gesetzte Base wurde in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit

festem Kali getrocknet und die vom Kali und etwas unverändertem Cinchonidin abfiltrirte Lösung eingeengt und mit Ligroïn versetzt, bis deutliche Trübung eintrat. Nach einigem Stehen hatten sich sehr schöne Krystalle abgesetzt. Die nochmals durch Lösen in wenig reinem Aether und Zusatz von Ligroïn gereinigten Krystalle schmolzen bei 108—109°.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{19}H_{21}N_2Cl$
C	73.06	—	72.96 pCt.
H	7.3	—	6.72 »
Cl	11.33	11.54	11.36 »

Die Analyse II ist von Hrn. Dr. Schmalzigaug an dem von ihm dargestellten Präparat ausgeführt worden.

Cinchoniden, $C_{19}H_{20}N_2$.

Wir behandelten krystallisirtes Cinchonidinchlorid vom Schmelzpunkt 106—108° in derselben Weise mit alkoholischem Kali wie früher für das Cinchoninchlorid angegeben wurde.

Die so gebildete chlorfreie Base wurde durch Umkrystallisiren des sauren, weinsauren Salzes gereinigt, durch Soda in Freiheit gesetzt und aus Aether und dann noch mehrere Male aus heissem Ligroïn umkrystallisirt. In ihrem Verhalten gegen Lösungsmittel, gegen Salzsäure bei höherer Temperatur, gegen Weinsäure zeigt das so gewonnene Cinchoniden die grösste Uebereinstimmung mit dem Cinchen. Indessen wurde der Schmelzpunkt (116—118°) stets etwas niedriger — und zwar etwa 7° niedriger — gefunden als der des Cinchens aus Cinchonin.

Die Verbrennung ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{20}N_2$
C	82.58	82.61 pCt.
H	7.7	7.25 »

Die krystallographische Vergleichung des Cinchens und des Cinchonidens, welche Hr. Dr. Grünling im Institut des Hrn. Prof. Groth anzustellen die Güte hatte, ergab völlige Uebereinstimmung der beiden Basen.

Auch bei der Spaltung mit Salzsäure wurde aus beiden Basen dasselbe Produkt, das Apocinchen erhalten. 2 g Cinchoniden wurden mit 10 ccm concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr 7 Stunden auf 220—230° erhitzt. Beim Aufblasen entwich ein mit grüngesäumter Flamme brennendes Gas und nach einiger Zeit schieden sich gelbe Kryställchen ab, welche in Aussehen und Schwerlöslichkeit dem charakteristischen salzsauren Salz des Apocinchens glichen. Die durch Ammoniak in Freiheit gesetzte Base wurde in wenig absolutem Alkohol

gelöst, mit Wasser gefällt, durch Erwärmen mit verdünnter Natronlauge wieder gelöst (mit gelber Farbe) und die beim Einleiten von Kohlensäure ausfallenden, farblosen, amorphen Flocken aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltenen, fast farblosen Nädelchen zeigen den Schmelzpunkt 209° und das charakteristische chemische Verhalten des Apocinchens.

Es scheint nach alledem das Cinchoniden mit dem Cinchen identisch zu sein und die Isomerie des Cinchonidins und Cinchonins würde dann darauf beruhen, dass die Elemente von einem Molekül Wasser in den beiden Alkaloïden in verschiedener Weise an das Cinchen angelagert sind.

Chininchlorid, $C_{20}H_{23}N_2OCl$.

Wir stellten dasselbe zuerst dar nach Analogie des Cinchoninchlorids durch Erwärmen von salzsaurem Chinin mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid.

Da sich indessen hierbei die Masse sehr bald zu harten Klumpen zusammenballt in Folge der Schwerlöslichkeit des salzsauren Chininchlorids in Phosphoroxychlorid, so wandten wir bei unseren späteren Versuchen statt des letzteren trockenes Chloroform an.

Getrocknetes salzsaures Chinin (3 Theile) wurde in trockenem Chloroform gelöst und die Lösung zu feingepulvertem Pentachlorid (4 Theile) hinzugegeben, welches gleichfalls mit Chloroform übergossen war. Es wurde einige Zeit am Rückflusskühler erwärmt, bis keine deutliche Salzsäure-Entwicklung mehr wahrzunehmen war. Dann wurde unter Kühlen mit Eiswasser versetzt, vom Chloroform abgehoben und die wässerige Lösung mil Ammoniak gefällt. Die harzig ausgeschiedene Base wurde in Benzol aufgenommen und diese Lösung mit Thierkohle gekocht, mit festem Kali getrocknet, das Filtrat eingeengt und mit reinem Aether versetzt.

Es schieden sich so prächtige, farblose Krystalle aus, welche durch nochmaliges Lösen in Benzol und Zusatz von Aether gereinigt, bei 151° schmolzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{23}N_2OCl$
C	70.47	70.07 pCt.
H	7.05	6.7 »
Cl	10.48	10.37 »

Die Lösung des Chininchlorids in verdünnter Schwefelsäure fluorescirt nicht; auf Zusatz von Chlorwasser und dann von Ammoniak tritt eine gelbgrüne Färbung ein, die lange nicht so intensiv ist wie die grüne Färbung, welche das Chinin unter denselben Umständen zeigt.

Chinen, $C_{20}H_{22}N_2O$.

Diese Base wurde in derselben Weise aus dem Chininchlorid gewonnen durch Kochen mit alkoholischem Kali wie das Cinchen aus dem Cinchoninchlorid. Nach Abdampfen des Alkohols und Zusatz von Wasser wurde die harzige Base durch Decantiren von der wässerigen Lösung des Kalis und Chlorkaliums getrennt und zur Reinigung in das salzsaure Chlorzink-Doppelsalz übergeführt, welches auf Zusatz von verdünnter Salzsäure und von Chlorzink zunächst harzig ausfällt, durch Umkrystallisiren aus heisser verdünnter Salzsäure unter Hinzufügung von etwas Chlorzink und Thierkohle indessen leicht in schönen, etwas gelblich gefärbten Krystallen erhalten werden kann. Dieses Doppelsalz ist in kaltem Wasser schwer löslich, viel leichter in kochendem Wasser und in heissem Alkohol. Die Base wurde daraus durch Natronlauge in Freiheit gesetzt und in Aether aufgenommen. Die mit festem Kali getrocknete ätherische Lösung setzte beim Verdunsten schöne, farblose Krystalle von Chinen ab; auch aus Ligroïn krystallisirt das Chinen gut. Die aus einem dieser beiden Lösungsmittel erhaltene Base schmilzt bei 81—82° und enthält zwei Moleküle Krystallwasser, welche schon bei längerem Verweilen über Schwefelsäure im Exsiccator grösstentheils fortgehen, vollständig aber erst beim Erhitzen auf 100°. So verloren die Krystalle von Chinen nach mehrtägigem Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum 9.07 pCt. Wasser, indem sie dabei erweichen und harzig werden; lässt man dann wieder an der Luft stehen, so nimmt die Masse wieder Wasser auf und wird allmählich wieder fest.

Die luftrockene Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{22}N_2O + 2H_2O$
C	70.17	70.02 pCt.
H	7.6	7.60 »
N	8.27	8.19 »

Durch Erhitzen auf 100° verlor die Substanz 10.49 pCt. an Gewicht, während obige Formel 10.52 pCt. Verlust verlangt. Dieselbe bei 100° im Schiffchen getrocknete Probe gab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{22}N_2O$
C	78.37	78.43 pCt.
H	7.69	7.19 »

Das Chinen gibt ein leicht lösliches, neutrales, schwefelsaures Salz. Die Lösung der Base in verdünnter Schwefelsäure zeigt eine deutliche Fluorescenz, die mehr grünlich ist als die des Chinins. Das Chinen gibt noch die Chinin-Reaktion, doch ist die Färbung bedeutend weniger intensiv.

Wir behalten uns das Studium des Chinens und namentlich der Spaltung durch Salzsäure vor und wollen ferner versuchen, das mit dem Chinin isomere Chinidin in Chinen oder eine damit isomere Base überzuführen.

Oxydationsprodukte von Cinchen, Cinchonin und Chinin.

Durch Oxydation von Cinchonin mit Chromsäure und verdünnter Schwefelsäure entsteht bekanntlich[1]) neben Kohlensäure und wenig Ameisensäure eine Carbonsäure des Chinolins, die Cinchoninsäure (ca. 50 pCt.); an Stelle der letzteren tritt bei entsprechender Oxydation[2]) des Chinins eine Carbonsäure eines im Benzolkern methoxylirten Chinolins, die sog. Chininsäure. Während die Constitution dieser beiden Säuren in befriedigender Weise aufgeklärt ist, blieb die Natur der gleichzeitig entstehenden Nebenprodukte ein Räthsel, dessen Lösung einige Aufschlüsse über die Beschaffenheit des zweiten stickstoffhaltigen, noch so wenig erforschten Restes im Cinchonin und Chinin erwarten liess.

Alle Versuche aus den syrupösen Mutterlaugen der Cinchonin- und Chininsäure gut charakterisirte Produkte zu isoliren, waren vergeblich. Weidel und Hazura[3]) haben aus den syrupförmigen Mutterlaugen von Cinchoninsäure, welche nichts mehr von dieser Säure zu enthalten schienen, durch tagelanges Kochen mit Salpetersäure eine geringe Menge Nitrooxychinolin (5 g aus 300 g) erhalten. Ferner gewannen sie durch Destillation einer grossen Menge (580 g) jener Mutterlauge mit Zinkstaub β-Aethylpyridin (35 g), Chinolin (30 g) und sehr wenig Pyridin (1 g).

Offenbar gestatten diese Resultate ebenso wenig einen unzweideutigen Schluss auf die Natur des zweiten im Cinchonin enthaltenen stickstoffhaltigen Restes wie die schönen Untersuchungen von Wischnegradsky und von Oechsner de Coninck über die Spaltung durch schmelzendes Alkali.

Da das Cinchen sauerstofffrei und ausserdem weniger stark hydrirt ist als das Cinchonin, so glaubten wir durch Oxydation der erstgewonnenen Base vielleicht zu besser charakterisirten Produkten zu gelangen. Wir kochten dasselbe (15 g) in den für das Cinchonin früher angegebenen Verhältnissen mit verdünnter Schwefelsäure und Chrom-

---

[1]) Königs, diese Berichte XII, 97. — Skraup, daselbst XII, 230 und Ann. Chem. Pharm. 201, 291.

[2]) Skraup, diese Berichte XII, 1104 und Wiener Monatshefte 1881, S. 591.

[3]) Weidel und Hazura, Wiener Monatshefte 1882, S. 770.

säure. Nachdem ein Vorversuch gelehrt hatte, dass dabei ebenfalls neben Kohlensäure Cinchoninsäure entsteht, wurde das Filtrat nach Ausfällen des Chromoxyds mit Barythydrat und Entfernen des Ueberschusses von letzterem Körper durch Einleiten von Kohlensäure mit der für 50 pCt. Cinchoninsäure (vom angewandten Cinchen) berechneten Menge Kupfervitriol einige Zeit erwärmt. Aus dem Filtrat vom cinchoninsauren Kupfer und schwefelsauren Baryt wurde durch Schwefelwasserstoff das überschüssige Kupfer ausgefällt. Die Lösung enthielt noch reichlich organische Substanz. Da eine Probe dieser Lösung der Isolirung eines fassbaren Produktes durch genaues Ausfällen der Schwefelsäure mit Barytwasser, Eindampfen, Behandlung mit Alkohol etc. etc. dieselben Schwierigkeiten entgegenstellte, wie die Oxydation des Cinchonins, so versuchten wir durch Einwirkung von Bromwasser zu besser charakterisirten Derivaten dieser Nebenprodukte zu gelangen. Dies ist uns nun in der That gelungen.

Auf Zusatz von Bromwasser zu der in der angegebenen Weise von Cinchoninsäure nahezu befreiten schwefelsauren Lösung fallen sofort Flocken aus. Es wurde so lange Bromwasser hinzugefügt, bis nichts mehr ausfiel und auch nach längerem Stehen und Umschütteln noch deutlich Bromgeruch zu bemerken war. Der gelblich gefärbte voluminöse Niederschlag wurde auf's Filter gebracht und mit einer Lösung von schwefliger Säure gekocht, wodurch er nahezu weiss wird. Wir überzeugten uns durch einen Controlversuch, dass Cinchoninsäure-Lösung zwar ebenfalls mit Bromwasser einen gelben Niederschlag gibt (wahrscheinlich ein Perbromid), dass derselbe sich aber mit Leichtigkeit in wässeriger schwefeliger Säure löst. Der obige, durch schwefelige Säure entfärbte Niederschlag löst sich nicht in Wasser und verdünnten Säuren, dagegen sehr leicht in Natronlauge. Er krystallisirt sehr hübsch aus kochendem Alkohol oder aus heissem Eisessig. Die Ausbeute an diesem noch nicht umkrystallisirten Bromprodukt betrug etwa 0.75 g aus 15 g Cinchen.

Da ein Versuch zeigte, dass derselbe Körper in gleicher Weise aus den Mutterlaugen von Cinchoninsäure aus Cinchonin entsteht, so stellten wir denselben fortan aus dem leichter zugänglichen Cinchonin in der eben beschriebenen Weise dar. Der durch Umkrystallisiren aus kochendem Eisessig unter Zusatz von Thierkohle gereinigte und bei 150° getrocknete Körper gab bei der Analyse Zahlen, die auf die Zusammensetzung eines Tribromoxylepidins stimmen.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6Br_3ON$
C	30.41	30.30 pCt.
H	1.66	1.51 »
Br	60.33	60.61 »

Die Substanz löst sich schwer in kochendem Alkohol, Chloroform oder Benzol, am leichtesten noch in heissem Eisessig, kaum in Am-

moniak, ziemlich schwer in kochender Sodalösung. Sie ist bei 280° noch nicht geschmolzen, sublimirt im Kleinen fast unzersetzt und setzt dabei wollige Kryställchen ab. Beim Kochen mit Natriumamalgam und Wasser tritt intensiver Geruch nach Chinolin und Hydrochinolin auf, indessen ist die Menge der so gebildeten mit Wasserdampf flüchtigen Basen nur eine sehr geringe. Nach 7—8stündigem Erhitzen mit (10 Thl.) einer rauchenden Lösung von Jodwasserstoff in Eisessig liess sich auf Zusatz von Natronlauge zwar unverkennbar der Geruch des Chinolins (resp. Lepidins) wahrnehmen, indessen war die Menge desselben nur sehr gering und ein grosser Theil der ursprünglichen Substanz noch unverändert.

Die Zusammensetzung des in Rede stehenden Körpers, seine Unlöslichkeit in verdünnten Säuren und in Ammoniak einerseits, die leichte Löslichkeit in Natronlauge andererseits machen es wahrscheinlich, dass derselbe in der That ein Tribromoxylepidin ist, welches das saure Hydroxyl im Pyridin- oder Benzolkern, keinenfalls aber in der Methylgruppe enthalten kann.

Lepidin entsteht ja in reichlicher Menge auch beim Schmelzen von Cinchonin mit Alkalien neben Chinolin, und die Cinchoninsäure selbst kann ja als ein Derivat des Lepidins angesehen werden, da dieselbe durch Oxydation aus dieser Base entsteht. Das Tribromoxylepidin scheint sich demnach in Folge einer secundären Reaktion aus demjenigen Stickstoff-haltigen Theil des Cinchonins zu bilden, welcher bei Oxydation dieser Base mit Chromsäure und verdünnter Schwefelsäure zum weitaus grössten Theil in Cinchoninsäure übergeführt wird. In der That ist die Ausbeute an jenem Bromprodukt nur eine geringe, sie beträgt durchschnittlich etwa 5 pCt. des angewandten Cinchonins, also etwa nur $^1/_{10}$ der Cinchoninsäure.

Es ist uns nun gelungen, ausser diesem in Wasser unlöslichen Tribromoxylepidin aus dem mit Bromwasser behandelten Mutterlaugen von Cinchoninsäure noch ein zweites, leicht lösliches Bromderivat zu isoliren. Dasselbe scheidet sich beim Einengen der stark sauren, vom Tribromoxylepidin filtrirten Flüssigkeit in bräunlich gefärbten Krystallen aus. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle werden dieselben aschenfrei in farblosen Prismen erhalten; bei langsamem Verdunsten der wässerigen Lösung scheiden sich gut ausgebildete Säulen aus. Die bei 120—130° getrockneten Krystalle ergaben bei der Analyse Zahlen, welche annähernd mit der Formel $C_9 H_{13} Br_3 NO + {}^1/_2 H_2 O$ übereinstimmen.

	Gefunden I.	II.	III.	Berechnet
C	33.49	33.54	33.84	33.75 pCt.
H	4.9	4.81	4.96	4.4 »
Br	—	50.56	50.76	50.0 »
N	—	—	4.05	4.37 »

Präparat II war aus I durch nochmaliges Umkrystallisiren gewonnen worden, III rührte von einer zweiten Darstellung her.

Die lufttrocknen Krystalle verloren bei 120—130° kaum an Gewicht, wohl aber bei 140—150°; indessen wurde so kein constantes Gewicht erzielt, der Verlust beträgt schliesslich mehr, als $^1/_2$ Molekül Wasser entspricht und die Substanz färbt sich allmählich dunkel.

Löst man die Substanz in heissem Wasser und fügt dazu einige Tropfen reine Salpetersäure und dann Silbernitrat und lässt man dann erkalten und absitzen, so findet man, dass die Hälfte des Broms in Form von Bromsilber abgeschieden ist (gefunden 24.75 pCt. Br. und 24.70 pCt. Br. statt 25 pCt.). Kocht man nun aber das Filtrat, welches überschüssiges Silbernitrat enthält, längere Zeit, so scheidet sich auch der Rest des Broms allmählich zum gröfsten Theil als Bromsilber aus. Es scheint demnach also auch das zweite Bromatom verhältnissmässig locker gebunden zu sein.

Aus einem Theil der Substanz wurde in der eben beschriebenen Weise die Hälfte des Broms ausgefällt, aus dem Filtrat das überschüssige Silber durch Salzsäure eliminirt und die vom Chlorsilber filtrirte Flüssigkeit mit Goldchlorid versetzt. Beim langsamen Verdunsten schieden sich hellgelbe Nädelchen eines Goldsalzes ab, welches mit Wasser ausgewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet nach dem Glühen 32.9 pCt. Au hinterliess. Die Formel

$$C_9H_{12}BrNO, HCl, AuCl_3 + H_2O$$

verlangt 33.39 pCt.

Der Körper $C_9H_{13}Br_2NO + {}^1/_2H_2O$ löst sich sehr leicht in heissem, schwerer in kaltem Wasser und sehr schwer in kochendem Alkohol, aus dem er beim Erkalten ebenfalls krystallisirt; er löst sich kaum oder gar nicht in Chloroform, Benzol oder Aether. Er schmilzt gegen etwa 250° unter lebhafter Gasentwicklung und Schwärzung. Die wässrige Lösung reagirt sauer und zeigt diese Reaktion auch wieder, wenn man mit überschüssigem Ammoniak kocht und das Ammoniak verjagt. Weder durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak noch von essigsaurem, kohlensaurem Natron oder von Kali entstehen Niederschläge. Die wässrige Lösung giebt eine Fällung mit Phosphorwolframsäure, ferner entsteht auf Zusatz einer Lösung von Quecksilberchlorid in Jodkalium ein harziger Niederschlag, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder löst. Goldchlorid erzeugt in der nicht zu verdünnten wässrigen Lösung einen anfangs harzigen, bald aber krystallinisch werdenden Niederschlag, der sich beim Erwärmen löst und dann beim Erkalten in rubinrothen flachen Nädelchen krystallisirt.

Soweit wir dieses zweite bromirte Nebenprodukt von Cinchoninsäure bisher untersucht haben, scheint dasselbe den Charakter der

quaternären Ammoniaksalze[1]) zu besitzen, welche ja bekanntlich auch nicht durch Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt werden. Die Entstehung eines solchen Ammoniaksalzes würde leicht in Einklang zu bringen sein mit der früher begründeten Annahme eines im Cinchonin enthaltenen hydrirten Pyridin- (resp. Chinolin-) Restes, welcher am Stickstoff methylirt ist; selbstverständlich könnte dann obiges Produkt kein direktes Chinolinderivat mehr sein, wogegen auch schon der hohe Wasserstoffgehalt spricht, wohl aber ein Pyridinabkömmling, der durch Sprengung eines im Cinchonin enthaltenen hydrirten Chinolinrestes entstanden gedacht werden kann. Eine bestimmte Ansicht über die Natur dieses Bromproduktes zu äussern, würde einstweilen sehr gewagt und durchaus verfrüht sein. Wir haben jetzt grössere Quantitäten Cinchonin oxydirt und hoffen, demnächst Genaueres über jenes bromirte Nebenprodukt berichten zu können. Wir erhielten bisher etwa 10 g desselben aus 100 g Cinchonin. Es sei noch erwähnt, dass sowohl dieser Körper wie auch das Tribromoxylepidin in etwa den gleichen Ausbeuten aus Cinchonin erhalten wurden, welches Hr. Dr. E. Merck in Darmstadt durch wiederholtes Umkrystallisiren des sauren Sulfats frei[2]) von Cinchotin hatte darstellen lassen.

Nach den beim Cinchonin gemachten Erfahrungen lag es natürlich nahe, auch die Mutterlaugen von der Chininsäure in derselben Weise zu prüfen. Dieselben waren genau ebenso aus dem Chinin erhalten worden wie wir dies oben für die Oxydation des Cinchens und Cinchonins angegeben haben. Auf Zusatz von Bromwasser fielen auch hier gelbe Flocken aus, welche sich indessen beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und schwefliger Säure lösten bis auf eine ganz geringe Menge einer schmierigen, humusartigen, in Natronlauge löslichen Substanz. Tribromoxylepidin liess sich also in diesem Falle nicht isoliren, dagegen wurden aus dem Filtrat jener Flocken beim Eindampfen Krystalle erhalten, welche, aus heissem Wasser umkrystallisirt, in Aussehen, Löslichkeit und chemischem Verhalten durchaus dem zweiten, aus Cinchonin erhaltenen bromirten Oxydationsprodukt glichen. Sie schmolzen völlig gleichzeitig mit einer Probe des letzteren bei ca. 245° unter Schwärzung und Gasentwickelung. Gegen Goldchlorid und eine Lösung von Quecksilberchlorid in Jodkalium verhielten sie sich ganz wie die entsprechende Verbindung aus Cinchonin, mit der sie auch nach einer von Hrn. Dr. Grünling ausgeführten Untersuchung krystallographisch identisch sind.

---

[1]) Schüttelt man die wässrige Lösung mit frisch gefälltem Silberoxyd, so scheidet das Filtrat nach einiger Zeit immer wieder Bromsilber ab und schliesslich erhält man ein silberfreies Filtrat, welches beim Eindampfen zu einem sehr leicht löslichen Firniss eintrocknet, welcher die organische Substanz, vermuthlich das entsprechende Ammoniumhydroxyd, enthält.

[2]) Vgl. Forst und Böhringer, diese Berichte XV, 520.

Das zu diesen Versuchen angewandte Chinin war frei von Cinchonin und lieferte ungefähr dieselbe Ausbeute an dem leicht löslichen Bromprodukt wie das Cinchonin. Es scheint daher in der That ein Derivat des zweiten stickstoffhaltigen Restes des Cinchonins und Chinins vorzuliegen, welche beiden Reste nach dem völlig analogen Verhalten der beiden Alkaloïde gegen die verschiedensten Oxydationsmittel und gegen schmelzendes Alkali vermuthlich gleich sind. Es würde demnach Cinchonin, $C_{19}H_{22}N_2O$, und Chinin durch Oxydation zerfallen in die Cinchonin- und Chininsäure mit 10 bezw. 11 Atomen Kohlenstoff und ein zweites stickstoffhaltiges Produkt mit 9 Kohlenstoffatomen, welches bei der Behandlung mit Bromwasser in den Körper $C_9H_{13}Br_2NO$ übergeht.

Dibromcinchonin.

Die Resultate, welche wir gelegentlich der Bromirung der Oxydationsprodukte des Cinchonins erhalten hatten, veranlassten uns zu untersuchen, ob vielleicht bei direkter Oxydation des Dibromcinchonins ähnliche Produkte entstehen. Laurent[1]) und später Kopp[2]) stellten Dibromcinchonin dar durch Kochen von salzsaurem Cinchonin mit Brom. Wir erhielten eine solche Verbindung in folgender Weise:

20 g Cinchonin wurden in 320 g Chloroform und 160 g Sprit gelöst und dazu liessen wir unter Abkühlen und Schütteln allmählich eine Lösung von 21 g Brom (2 Moleküle) in 80 g Chloroform zutropfen. Die Lösung bleibt klar; nach Abdestilliren der grössten Menge des Chloroforms und Alkohols krystallisirt ein Salz aus, welches in Wasser gelöst wurde und mit concentrirter Bromwasserstoffsäure einen krystallinischen Niederschlag gab. Dieses bromwasserstoffsaure Salz ist in Wasser viel leichter löslich als in Bromwasserstoffsäure. Es wurde wiederholt in kochendem Wasser gelöst und mit Bromwasserstoffsäure gefällt. Nach 4—5maligem Umkrystallisiren wurde die Base durch Ammoniak gefällt. Sie ist schwer löslich in Alkohol, auch beim Kochen, sowie in den meisten indifferenten Lösungsmitteln. Sie krystallisirt beim langsamen Verdunsten aus einem Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Alkohol.

Die im Vacuum getrockneten Krystalle ergaben bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{19}H_{20}Br_2N_2O + H_2O$
C	48.89	48.9	48.5 pCt.
H	5.6	5.2	4.7 »
Br	33.6	33.96	34.04 »

[1]) Ann. Chem. Pharm. 72, 305.
[2]) Jahresb. 1876, 822.

Eine direkte Wasserbestimmung liess sich nicht ausführen, da die Substanz beim Erhitzen über 100° zwar an Gewicht verliert, sich aber auch roth und schliesslich gegen 140° schwarz färbt. Schon nach kurzem Erhitzen auf 110° ist die vorher in Wasser unlösliche Base zum geringen Theil wasserlöslich geworden und giebt dann mit Salpetersäure und salpetersaurem Silber einen Niederschlag von Bromsilber. Es scheint dabei also schon zum Theil Bromwasserstoff abgespalten zu werden und dieselbe Erscheinung beobachteten wir beim Kochen der reinen Base mit Eisessig oder Amylalkohol. Ferner scheidet die Base, welche in verdünnter reiner Salzsäure gelöst, in der Kälte keinen Niederschlag mit Silbernitrat giebt, beim Erwärmen [1]) damit allmählich Bromsilber ab.

Das Dibromcinchonin ist in überschüssiger Salpeter- und Bromwasserstoffsäure in der Kälte ziemlich schwer löslich. Bei Oxydation mit Chromsäure und verdünnter Schwefelsäure giebt dasselbe Cinchoninsäure und Bromwasserstoffsäure. Durch Kochen mit einer Lösung von Kali (2 Theile) in absolutem Alkohol (30 Theile) wird eine bromfreie Base erhalten, welche in Alkohol leicht löslich ist, daraus in farblosen Nädelchen krystallisirt, bei 202—203° schmilzt, unzersetzt sublimirt und nahezu, aber noch nicht hinreichend scharf auf die Zusammensetzung eines Dehychocinchonins, $C_{19}H_{20}N_2O$, stimmen; jedenfalls enthält dieselbe regelmässig viel mehr Kohlenstoff als für ein Mono- oder gar Dioxycinchonin verlangt wird. Mit der Untersuchung dieser Base sind wir zur Zeit noch beschäftigt. Es sei noch erwähnt, dass das obige Dibromcinchonin aus reinem, von cinchotinfreiem Cinchonin von E. Merck erhalten wurde, und dass es andererseits aus reinem Cinchotin nicht entsteht, welches letztere wir ebenfalls aus dem renommirten Etablissement von E. Merck in Darmstadt bezogen haben.

Die krystallographische Messung des Chininchlorids, Chinens, Cinchonidinchlorids, sowie den krystallographischen Vergleich des Cinchens und Cinchonidens und des leicht löslichen bromirten Nebenproduktes von Cinchonin- und von Chininsäure hat Hr. Dr. Grünling mit dankenswerther Bereitwilligkeit übernommen.

Es erübrigt uns noch die angenehme Pflicht, Hrn. Karl Bernhart unseren besten Dank zu sagen für den Eifer und das Geschick, mit welchem er uns bei dieser Untersuchung unterstützt hat.

[1]) Dieselbe Beobachtung machten wir bei einem Bromprodukt des Chinins, welches durch Bromiren von Chinin in absolutem Alkohol in der Kälte (mit 1 Molekül Brom) erhalten wurde und aus Benzol krystallisirte.

München, 12. August 1884.

---

462. A. Pinner: Darstellung von Glyoxalderivaten aus Trichlormilchsäure.

(Eingegangen am 1. August.)

Vor längerer Zeit[1]) habe ich in Gemeinschaft mit C. Bischoff aus Chloral und Blausäure das Chloralcyanhydrin und aus Letzterem die Trichlormilchsäure, $CCl_3.CHOH.CO_2H$, dargestellt. Die Gewinnung dieser Säure ist so einfach und leicht, dass sie in kürzester Zeit und in jeder beliebigen Menge bereitet werden kann. Man löst Chloralhydrat in gewöhnlicher, etwa 10—12procentiger und aus einem dem Chloralhydrat gleichen Gewicht Blutlaugensalz hergestellter Blausäure auf, wobei starke Temperaturerniedrigung eintritt, lässt die Lösung 24 Stunden lang stehen, digerirt sie dann mehrere Stunden am Rückflusskühler und dampft sie auf dem Wasserbade ab, bis der Geruch der Blausäure völlig verschwunden ist. Das zurückbleibende und beim Erkalten erstarrende Cyanhydrin übergiesst man in einem Kolben mit dem doppelten Gewicht Salzsäure und leitet in die Masse ohne abzukühlen einen kräftigen Strom Salzsäuregas ein, bis sich alles Cyanhydrin klar gelöst hat und digerirt die Lösung auf dem Wasserbade, bis eine herausgenommene Probe keine Blausäurereaktion mehr zeigt. Die jetzt entstandene Trichlormilchsäure wird abgedampft und die nach dem Erkalten gewonnene Krystallmasse durch Aufnehmen in 2 Theilen Aether vom Salmiak befreit. Nach Verjagung des Aethers hinterbleibt die Trichlormilchsäure genügend rein für alle weiteren Versuche. Die Ausbeute entspricht der Berechnung.

In der Hoffnung, vielleicht folgende Reaktion verwirklichen zu können:

$$C_3H_3Cl_3O_3 + 2CON_2H_4 = C_5H_4N_4O_3 + 2H_2O + 3HCl,$$

d. h. eine mit der Harnsäure gleich zusammengesetzte Substanz zu erhalten, habe ich die Einwirkung von Harnstoff auf Trichlormilchsäure studirt. Erwärmt man beide über freiem Feuer mit einander, so tritt eine heftige bis zur Verkohlung sich steigernde Reaktion ein. Wenn man aber das Gemisch, und namentlich, nachdem man es in wenig Wasser gelöst, im Wasserbade erwärmt, so findet eine langsame Kohlensäureentwickelung statt und man erhält nach etwa 10—12stündiger Digestion eine gelb gefärbte, in kaltem Wasser sehr schwer lösliche, aus heissem Wasser mit Hilfe von Thierkohle leicht in weissen, glänzenden Prismen krystallisirende Substanz, welche alle Eigenschaften des zuerst von Schiff[2]), dann von Böttinger[3]) aus

[1]) Bischoff und Pinner, diese Berichte V, 208.
[2]) Schiff, Ann. Chem. Pharm. 189, 157.
[3]) Böttinger, diese Berichte XI, 1787.

Glyoxal und Harnstoff dargestellten sogen. Acetylenharnstoffs, $C_2H_2(NH.CO.NH)_2 = C_4H_6N_4O_2$, besitzt[1]). Folglich muss die Reaktion in folgender Weise verlaufen sein. Es spaltet sich aus der Trichlormilchsäure zuerst Kohlensäure und Salzsäure ab, so dass eine Vinylverbindung entsteht:

$$CCl_3.CH(OH).CO_2H = CCl_2:CHOH + CO_2 + HCl,$$

diese Vinylverbindung addirt Wasser und lässt den zweifach gechlorten Aldehyd entstehen:

$$CCl_2:CHOH + HOH = CHCl_2.CH(OH)_2$$
$$= CHCl_2.CHO + H_2O,$$

auf welchen der Harnstoff einwirkt, um das Diureïd des Dichloraldehyds sich bilden zu lassen:

$$CHCl_2.CHO + 2CON_2H_4 = CHCl_2.CH(NHCONH_2)_2 + H_2O.$$

Die Gegenwart des Wassers bewirkt eine Zersetzung des entstandenen Dichloraldehydharnstoffs im Sinne der Gleichung:

$$CHCl_2.CH(NHCONH_2)_2 + H_2O = CHO.CH(NHCONH_2)_2,$$

so dass nun wieder der Aldehydsauerstoff auf die beiden Amide der zwei Harnstoffreste einwirken kann, um den Acetylenharnstoff zu liefern:

$$CHO.CH(NH.CO.NH_2)_2 = C_2H_2(NHCONH)_2 + H_2O.$$

Wenn man nur sehr wenig oder gar kein Wasser dem Gemisch von Trichlormilchsäure und Harnstoff zusetzt und im Wasserbade digerirt, so entsteht neben dem Acetylenharnstoff eine zweite Verbindung, welche völlig unlöslich ist in Wasser, daher durch wiederholtes Auskochen mit Wasser von jenem nahezu vollständig zu befreien ist und ein weisses, kreidiges Pulver darstellt. Beim Erhitzen zersetzt sich

---

[1]) Es mag nicht unerwähnt bleiben, dass ich in der Analyse von Substanz verschiedener Darstellung nur einmal den Stickstoffgehalt richtig gefunden habe, sonst aber stets zu hoch. Ob die zu hohen Stickstoffzahlen einem Fehler in der Stickstoffbestimmung (nach Dumas) oder, was ich für weniger wahrscheinlich halte, einer Verunreinigung der Substanz mit einem stickstoffreicheren Körper gleicher Löslichkeit zuzuschreiben ist, vermag ich nicht zu unterscheiden. Die Substanz trägt alle Kriterien der Reinheit und ist unzweifelhaft Acetylenharnstoff.

	Berechnet für $C_4H_6N_4O_2$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
C	33.80	—	33.11	33.75	33.60	32.92	—	pCt.
H	4.22	—	4.65	4.51	4.78	4.52	—	»
N	39.43	39.09	41.78	41.70	42.59	42.26	42.23	»

Bei den Stickstoffbestimmungen wurde jedesmal die Beobachtung gemacht, dass erst in sehr hoher Temperatur, wenn die Röhre bereits in vollem Glühen sich befindet, die eigentliche Stickstoffentwickelung und dann ziemlich rasch vor sich geht.

diese zweite Verbindung ebenso wie der Acetylenharnstoff ohne zu schmelzen und ist wie in Wasser auch in Alkohol und Aether völlig unlöslich.

Die Substanz, welche, ohne umkrystallisirt werden zu können, analysirt werden musste, gab folgende, mit Ausnahme des Chlors für Dichlorvinylharnstoff, $CCl_2:CH(NH.CO.NH_2)$, ziemlich stimmende Zahlen:

	Berechnet für $C_3H_4Cl_2N_2O$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	23.23	22.44	22.83	23.09	22.57	pCt.
H	2.58	3.49	4.19	3.69	3.40	»
Cl	45.81	43.40	42.85	42.01	41.32	»
N	18.06	18.12	18.45	—	—	»
O	10.32	—	—	—	—	»

Diese Verbindung habe ich nicht mehr erhalten, als ich die Trichlormilchsäure mit wenigstens der doppelten Menge Wasser verdünnte. Die von mir angewendeten Verhältnisse waren: 10 Theile Trichlormilchsäure, 6 Theile Harnstoff und 20—30 Theile Wasser. Die Ausbeute an Acetylenharnstoff ist vorzüglich.

Der Acetylenharnstoff löst sich unter Ammoniakentwickelung in warmer Natronlauge, ebenso löst er sich leicht in concentrirter Schwefelsäure und zwar in der Kälte ohne Veränderung, so dass er durch Verdünnen der Lösung wieder gefällt werden kann.

Die leichte Umwandlung der Trichlormilchsäure zunächst in Dichloraldehyd erinnert an die interessante, von Wallach gefundene Umwandlung des Chlorals durch Cyankalium oder des Chloralcyanhydrins durch Kalilauge in Dichloressigsäure. Auch dort muss die Reihe der chemischen Processe in gleicher Weise verlaufen wie in unserem Fall, wie durch folgende Gleichungen anschaulich gemacht wird:

$$\text{A.}\quad \begin{cases} CCl_3.CHOH.CN = CCl_2:C(OH).CN + HCl \\ CCl_2:C(OH).CN + H_2O = CHCl_2.C(OH)_2.CN \\ CHCl_2.C(OH)_2.CN = CHCl_2.CO.CN + H_2O \\ CHCl_2.COCN + H_2O = CHCl_2.COOH + HCN. \end{cases}$$

$$\text{B.}\quad \begin{cases} CCl_3.CHOH.CO_2H = CCl_2:C(OH).CO_2H + HCl \\ CCl_2:C(OH).CO_2H + H_2O = CHCl_2.C(OH)_2.CO_2H \\ CHCl_2.C(OH)_2.CO_2H = CHCl_2.CO.CO_2H + H_2O \\ CHCl_2.CO.CO_2H = CHCl_2.CHO + CO_2. \end{cases}$$

Um zu erfahren, ob die Ueberführung der Trichlormilchsäure in Dichloraldehyd und Glyoxal nur durch Harnstoff bewirkt wird, habe ich andere, zunächst nur stickstoffhaltige Reagentien auf die Säure

einwirken lassen und dabei stets Glyoxalderivate erhalten. Durch Ammoniak wird die Säure in Glycosin, $C_6H_6N_4$, durch Hydroxylamin in Glyoxim, $C_2H_2(NOH)_2$, durch Phenylhydrazin in Glyoxalphenylhydrazin, $C_2H_2(N_2HC_6H_5)_2$, verwandelt.

Glycosin.

Uebergiesst man Trichlormilchsäure mit etwa der fünffachen Menge starken Ammoniaks, so findet nur anfangs in Folge der Salzbildung Erwärmung statt, und man erhält eine klare Lösung, die allmählich sich gelbroth, schliesslich rothbraun färbt und nach 3—4 Tagen einen gefärbten, pulverigen Körper fallen lässt. Beim Eindampfen des Filtrats zur Entfernung überschüssigen Ammoniaks erhält man einen braunschwarzen Rückstand, der nur zum Theil sich in kaltem Wasser löst (Salmiak), während der ungelöste Theil identisch ist mit dem erwähnten pulverigen Niederschlag und durch die Gegenwart des überschüssigen freien Ammoniaks in Lösung sich erhielt. Dieser Körper erwies sich als identisch mit dem von Debus beschriebenen Glycosin. — Bekanntlich hat Debus zuerst durch Einwirkung von Ammoniak auf Glyoxal zwei Stickstoffverbindungen erhalten, das in Wasser fast unlösliche Glycosin, $C_6H_6N_4$, und das leicht lösliche stark basische Glyoxalin, $C_3H_4N_2$. Zur Reinigung des Glycosins hat Debus dasselbe in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Kohle entfärbt und durch Ammoniak die Base wieder gefällt. Das Glyoxalin reinigte er durch Ueberführung in das schwer lösliche Oxalat. Ich habe es vorgezogen, das Glycosin nicht durch Ueberführen in das leicht lösliche Chlorhydrat, sondern in das in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Oxalat zu reinigen. Das dunkel gefärbte Pulver wurde mit verdünnter Oxalsäurelösung gekocht, die heisse Lösung durch Thierkohle filtrirt, das beim Erkalten der Lösung in kleinen Warzen sich abscheidende Salz in Wasser wieder gelöst und mit Ammoniak gefällt. So erhielt ich das Glycosin als feines, fast weisses krystallinisches Pulver. Das Glyoxalin, welches ich in dem in Wasser leicht löslichen Theil des oben erwähnten Rückstandes aufsuchte, indem ich denselben abdampfte, mit Alkohol auszog und die alkoholische Lösung nach Verjagung des Alkohols mit Ammoniumoxalat versetzte, habe ich bis jetzt nicht aufzufinden vermocht.

Das Glycosin, welches (von der Kohle herrührend) ganz geringe Spuren von Asche (weniger als 0.1 pCt.) enthielt, lieferte 52.20, 52.16 pCt. Kohlenstoff und 4.75, 4.88 pCt. Wasserstoff; für $C_6H_6N_4$ berechnen sich 53.73 pCt. Kohlenstoff und 4.48 pCt. Wasserstoff. Das Glycosinoxalat, welches ich als saures Salz erhalten habe, lieferte bei der Verbrennung 38.74 pCt. Kohlenstoff und 3.65 pCt. Wasserstoff. Diese Zahlen stimmen für ein Oxalat $C_6H_6N_4 . (C_2H_2O_4)_2$, welches 38.22 pCt. Kohlenstoff und 3.19 pCt. Wasserstoff enthält.

Glyoxim.

Setzt man zu einer wässerigen Lösung von Trichlormilchsäure (1 Molekül) salzsaures Hydroxylamin (2 Moleküle) und Natriumcarbonat bis zur schwach alkalischen Reaktion, erwärmt gelinde und neutralisirt die wieder sauer werdende Flüssigkeit mit Natriumcarbonat, bis nach längerem Erwärmen die Flüssigkeit schwach alkalisch bleibt, so erhält man durch Ausziehen der Flüssigkeit mit Aether das von V. Meyer aus Glyoxal und Hydroxylamin dargestellte Glyoxim. Der nach Verjagung des Aethers hinterbleibende Rückstand schmolz nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser bei 174° (nach V. Meyer schmilzt Glyoxim bei 178°) und lieferte bei der Analyse folgende Zahlen: C = 27.31 pCt., H = 5.14 pCt., berechnet für $C_2H_2(NOH)_2$: C = 27.27 pCt., H = 4.54 pCt. Die Ausbeute ist zwar eine gute, bleibt aber hinter der berechneten stark zurück (ca. 50 pCt.).

Glyoxaldiphenylhydrazin.

Setzt man zu mit Natriumcarbonatlösung neutralisirter Trichlormilchsäure Phenylhydrazin (etwas mehr als 2 Moleküle), so entsteht ein beim Umschütteln verschwindender Niederschlag (salzsaures Phenylhydrazin?) und die Flüssigkeit färbt sich gelb. Nach 24 Stunden beginnt aus der Flüssigkeit ein in glänzenden Blättern krystallisirender Körper sich abzuscheiden, der innerhalb einiger Tage sich so vermehrt, dass die Flüssigkeit breiig wird, wenn man durch weiteren Zusatz von Natriumcarbonat dafür Sorge trägt, dass die Masse schwach alkalisch bleibt. Die abgesogene Krystallmasse krystallisirt aus Alkohol in grossen glänzenden gelben Blättern, ist leicht in heissem, schwerer in kaltem Alkohol, leicht in Benzol, sehr schwer in Petroleumäther löslich, schmilzt bei 170—171°, ist unlöslich in verdünnter Salzsäure und besitzt die Zusammensetzung $C_{14}H_{14}N_4$:

	Gefunden	Berechnet
C	68.73	70.59 pCt.
H	6.15	5.88 »
N	24.42	23.53 »

Dieselbe Verbindung hat E. Fischer[1]) aus Glyoxal und Phenylhydrazin dargestellt.

Ich habe auch Anilin auf Trichlormilchsäure einwirken lassen. Aber da die beiden Substanzen in der Kälte nicht aufeinander reagirten, habe ich die Mischung erwärmt und dabei nur eine Harzmasse erhalten.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 572.

Endlich habe ich Trichlormilchsäure durch Natriumamalgam zu reduciren versucht. Durch Zink und Salzsäure wird die Trichlormilchsäure bekanntlich hauptsächlich in Di- und Monochloracrylsäure verwandelt und es sollte untersucht werden, ob das alkalische Reductionsmittel vielleicht Kohlensäureabspaltung bewirke. Aber ich habe eine strahlig krystallisirende Säure erhalten, die ihrem Chlorgehalt nach Monochlormilchsäure zu sein scheint: (Cl gefunden 27.03 pCt., für $C_3H_5ClO_3$ berechnet 28.51 pCt.); ich habe diese Reaction bis jetzt nicht weiter verfolgt. Ich beabsichtige später die Wirkung der fixen Alkalien etc. auf Trichlormilchsäure zu studiren.

---

463. A. Pinner: Ueber die Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Imidoäther.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. August.)

Im Anfange dieses Jahres, diese Berichte XVII, 182, habe ich in einer kurzen Notiz mitgetheilt, dass durch Erwärmen von Phenylhydrazin mit salzsaurem Benzimidoäther eine in tiefrothen Nadeln krystallisirende Verbindung, $C_6H_5.C\left\langle\begin{matrix}N_2HC_6H_5\\N_2H_2C_6H_5\end{matrix}\right.$, Benzenyldiphenylazidin erhalten werden kann. Ich habe seitdem die Einwirkung von Phenylhydrazin auf den salzsauren Formimidoäther und den salzsauren Acetimidoäther studirt und gefunden, dass wie so vielfach bei den Amidinen die Reaktionen nicht bei allen Imidoäthern in gleicher Weise verläuft und das deshalb ein abschliessendes Urtheil über diese Reaktion erst später möglich sein wird.

Versetzt man eine absolut alkoholische Lösung von salzsaurem Formimidoäther, $CH\left\langle\begin{matrix}NH\\OC_2H_5\end{matrix}\right.$.HCl, mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Phenylhydrazin, so entsteht unter Erwärmung ein reichlicher Niederschlag (von salzsaurem Phenylhydrazin?). Lässt man die Masse mehrere Wochen bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so beobachtet man neben dem körnigen Niederschlag, der jetzt mit der Lupe leicht erkennbare Salmiakkrystalle in grosser Menge enthällt, gelbe Blättchen, deren Trennung vom Salmiak durch Abfiltriren, Auflösen in heissem Benzol und Fällen mit Petroleumäther bewirkt wurde. Wiederholt aus Alkohol, worin sie in der Kälte schwer, in

der Hitze leicht löslich sind, umkrystallisirt, schmolzen diese Blättchen bei 185° und veränderten diesen Schmelzpunkt nicht mehr bei weiterem Umkrystallisiren. Mit Salzsäure oder Schwefelsäure übergossen, färben sie sich intensiv roth. Der Analyse nach besitzen sie die erwartete Zusammensetzung des Methenyldiphenylazidins, $CH\begin{cases} N_2HC_6H_5 \\ N_2H_2C_6H_5 \end{cases}$.

	Ber. für $C_{13}H_{14}N_4$	Gefunden			
C	69.03	69.21	68.77	69.29	pCt.
H	6.19	5.66	6.14	5.65	»
N	24.69	23.24	22.08	—	»

Neben dieser Verbindung entstehen harzige Körper, so dass die Ausbeute an Azidin keine gute ist.

Bei Anwendung von Acetimidoäther statt des Formimidoäthers beobachtet man dieselben Erscheinungen, nur nimmt man nach mehrwöchentlicher Einwirkung auf dem kleinkörnigen Niederschlag grosse Drusen von langen, durchsichtigen, farblosen Prismen wahr, während die Lösung, wie im vorhergehenden Fall, tief roth gefärbt ist. Die Prismen erwiesen sich unlöslich in Aether und Benzol, dagegen sehr leicht löslich in Alkohol, und wurden durch wiederholtes Umkrystallisiren aus wenig Alkohol gereinigt. Die Verbindung ist

$$CH_3.C\begin{cases} NH \\ NH.NHC_6H_5 \end{cases}.HCl$$

zusammengesetzt, ist also salzsaures Aethenylphenylazidin (wobei unerörtert bleiben soll, ob das Phenylhydrazinradical als Imido- oder Amidogruppe mit dem Aethenyl verbunden ist) und krystallisirt aus warmem Alkohol mit $^1/_2$ Mol. Wasser, aus kaltem Alkohol beim Verdunsten der Lösung mit $1^1/_2$ Mol. Wasser.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

A. $CH_3.C\begin{cases} NH \\ N_2H_2C_6H_5 \end{cases}.HCl + {}^1/_2H_2O$.

	Berechnet	Gefunden		
C	49.36	49.61	49.70	pCt.
H	6.68	7.31	7.29	»
N	21.59	21.15	—	»
Cl	18.25	19.4	—	»

B. $CH_3.C\begin{cases} NH \\ N_2H_2C_6H_5 \end{cases}.HCl + 1^1/_2H_2O$.

	Berechnet	Gefunden	
C	45.18	45.02	pCt.
H	7.06	6.78	»
Cl	16.71	16.56	»

Das mit $1\frac{1}{2}$ H_2O krystallisirende Salz wird erst bei 150° wasserfrei, beginnt aber schon bei dieser Temperatur sich ein wenig zu zersetzen (Wasser gefunden 13.66, berechnet 12.69 pCt.).

Ich gedenke später, wenn ich noch mehr Imidoäther nach dieser Richtung hin untersucht haben werde, auf die beschriebenen beiden Verbindungen zurückzukommen.

---

464. A. Pinner: Einwirkung von Benzoylchlorid auf die Amidine.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. August.)

Die verschiedenartigen und eigenthümlichen Resultate, welche ich beim Erwärmen der verschiedenen Amidine mit Essigsäureanhydrid erhalten habe, erheischten behufs Aufklärung der überraschenden Reactionen die Wirkung anderer Säureanhydride auf die Amidine zu studiren. Ich habe jetzt diese Reaction auszuführen begonnen und möchte heute die ersten gewonnenen Resultate mittheilen. Jedoch muss ich vorausschicken, dass ich bis jetzt nur Benzoylchlorid, nicht Benzoësäureanhydrid, habe einwirken lassen und dass es wohl möglich ist, dass das Säureanhydrid in anderer Weise wirkt wie das Säurechlorid.

Salzsaures Benzamidin wurde mit 2 Mol. Benzoylchlorid übergossen und im Oelbade langsam erwärmt. Erst bei etwa 120—125° beginnen aus der mit dem Kolben verbundenen langen Röhre geringe Salzsäuredämpfe sich zu entwickeln, aber schon bei etwa 135° tritt plötzlich eine so energische Reaction ein, dass die ganze Masse in das lebhafteste Sieden geräth und ein Theil der Substanz sich verflüchtigt. In kurzer Zeit ist diese heftige Reaction beendet. Ich habe das Erhitzen der Masse im Oelbade auf 140° so lange fortgesetzt, bis keine Salzsäuredämpfe mehr sich entwickelten, und die nach dem Erkalten krystallinisch erstarrte Masse mit ganz verdünntem Alkohol ausgekocht, wobei in untergeordneter Menge eine schwer in Alkohol lösliche, bei 231° ohne jegliche Zersetzung schmelzende Substanz zurückblieb. Die erhaltene Lösung schied beim Erkalten grosse Mengen von Krystallen ab und wurde, um die aus dem überschüssigen Benzoylchlorid entstandene Benzoësäure zu entfernen, mit verdünnter Natronlauge schwach alkalisch gemacht, filtrirt und die Krystalle in heissem Wasser gelöst. Beim Erkalten krystallisirten lange, dünne, seideglänzende, sehr stark

sich verfilzende Nadeln, die schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich sind und bei 150° schmelzen.

Die Ausbeute an dieser Verbindung ist verhältnissmässig unbedeutend; in weit grösserer Menge erhält man aus der Mutterlauge dieser Krystalle durch Eindampfen und nachheriges Abkühlen, ebenso aber auch beim Eindampfen des oben erwähnten, schwach alkalischen Filtrates eine Substanz, welche in grossen, dicken, seideglänzenden Prismen krystallisirt, ziemlich leicht in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser löslich ist und bei 230° unter Zersetzung schmilzt.

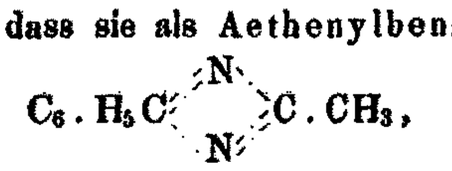
Die bei 231° unzersetzt schmelzende Substanz erwies sich durch alle ihre Eigenschaften (Schwerlöslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, Schmelzpunkt, Sublimirbarkeit und endlich durch ihre Analyse) als das bekannte Kyaphenin, $(C_7H_5N)_3$. — Die bei 150° schmelzende Substanz erwies sich in gleicher Weise als das bekannte Dibenzamid, $(C_6H_5CO)_2NH$ (gefunden C = 74.68 pCt., H = 5.48 pCt., N = 7.0 pCt.; berechnet für $C_{14}H_{11}NO_2$: C = 74.67 pCt., H = 4.89 pCt., N = 6.2 pCt.). Sowohl das Kyaphenin wie das Dibenzamid wurden nur in untergeordneter Menge erhalten. In weit überwiegender Quantität und nach jeder Richtung hin als das eigentliche Product der Reaction wurde die dritte, bei 230° unter Zersetzung schmelzende Substanz gewonnen. Die Zersetzungsproducte, unter denen Benzonitril durch seinen Geruch leicht wahrnehmbar ist, die aber zum grösseren Theil aus festen Stoffen bestehen, sind bis jetzt noch nicht näher untersucht worden. Die Analyse dieser Substanz lieferte folgendes Resultat:

	Berechnet	Gefunden				
C_7	69.42	69.42	68.93	69.07	69.62	pCt.
H_7	5.79	6.57	6.18	7.25	6.37	»
N	11.57	11.98	11.55	11.70	—	»
O	13.22.					

Diese Zahlen stimmen nur für eine Substanz, welche mit dem Benzamid isomer oder polymer ist, $(C_7H_7NO)_n$. Diese interessante Verbindung, welche durch eingehendes Studium aufgeklärt werden soll, ist wahrscheinlich $C_{14}H_{14}N_2O_2$ und könnte in der Weise sich gebildet haben, dass zunächst aus Benzoylchlorid und Benzamidin Benzoylbenzamidin, $C_6H_5 . C\begin{cases} N . CO . C_6H_5 \\ NH_2 \end{cases}$, entstanden wäre, aus welchem durch Wasserabspaltung Benzenylbenzamidin, $C_6H_5 . C\begin{cases} N \\ N \end{cases}C . C_6H_5$, sich gebildet hätte. Letzteres aber würde wieder die Elemente von zwei Molecülen Wasser aufgenommen und sich in die Verbindung $C_6H_5 . C(OH)<\begin{matrix} NH \\ NH \end{matrix}>C(OH) . C_6H_5$ umgewandelt haben.

Ob die Verbindung $C_{14}H_{14}N_2O_2$ als primäres Product der Reaction zwischen Benzoylchlorid und Benzamidin oder aus vielleicht vorher gebildetem Benzenylbenzamidin in Folge der Behandlung des Rohproducts mit Wasser u. s. w. in secundärer Reaction entstanden ist, sollen spätere Versuche entscheiden.

Gleichzeitig möchte ich schon hier Gelegenheit nehmen darauf hinzuweisen, dass die bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Benzamidin entstehende Verbindung (vergl. diese Berichte XI, 8, XVI, 1659, XVII, 171), welcher aus den gefundenen Analysenzahlen die Zusammensetzung $C_{14}H_{13}N_3$ zugeschrieben und der Name Dibenzimidin beigelegt worden ist, ebenso gut $C_9H_8N_2$ zusammengesetzt sein kann, so dass sie als Aethenylbenzamidin,



$$C_6 . H_5C \begin{matrix} \diagup N \diagdown \\ \diagdown N \diagup \end{matrix} C . CH_3,$$

aufzufassen wäre, wie aus folgender Zusammenstellung der Zahlen erhellt:

	Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3$	Gefunden	Berechnet für $C_9H_8N_2$
C	75.33	75.34	75.00 pCt.
H	5.83	5.70	5.55 »
N	18.83	18.41	10.44 »

Die nicht basische Natur dieser Verbindung scheint mehr für die zweite Auffassung zu sprechen und ich habe eine Reihe von Versuchen begonnen, um die Constitution der Substanz aufzuklären.

Endlich sei noch erwähnt, dass ich in Gemeinschaft mit Hrn. Klein vor 6 Jahren (diese Berichte XI, 764) durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf mit Benzol verdünntem Benzonitril eine basische Verbindung $C_{14}H_{12}N_2O$, Dibenzimidooxyd, erhalten habe, welche beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in die nicht basische Verbindung $C_{14}H_{11}NO_2$ übergeht. Diese letztere Substanz ist damals als Benzimidobenzoat, $\begin{matrix} C_6H_5 . C \\ C_6H_5 . C \end{matrix} \begin{matrix} \diagup NH \\ \diagdown O \\ \diagup O \end{matrix}$, bezeichnet worden, sie ist aber, wie ich vor längerer Zeit mich überzeugt habe, identisch mit Dibenzamid, $\begin{matrix} C_6H_5 . CO \\ C_6H_5 . CO \end{matrix} \diagdown NH$, so dass der Name Benzimidobenzoat in Fortfall kommen kann.

---

465. A. Pinner: Ueber die aus Acetoncyanhydrin und Allylcyanid entstehenden Imidoäther.

(Eingegangen am 1. August.)

In der Absicht, aus dem Allylcyanid, welches, wie ich früher[1]) nachgewiesen habe, sehr wahrscheinlich $CH_2{=}CH.CH_2.CN$ constituirt ist, die neuerdings[2]) entdeckte der Crotonsäure chemisch isomere Säure $CH_2{=}CH.CH_2.CO_2H$ zu gewinnen, habe ich aus Allylcyanid und der äquivalenten Menge absoluten Alkohols durch Einleiten von Salzsäuregas den salzsauren Imidoäther der Isocrotonsäure darzustellen, und aus diesem durch Zersetzen mit Wasser den Aether der Isocrotonsäure zu bereiten gesucht. Ich bin jedoch, wie ich gleich hier vorausschicken will, nicht zu meinem Ziele gelangt, da die Salzsäure zunächst mit dem Allylcyanid zu β-Chlorpropylcyanid sich vereinigt, welches mit Alkohol und Salzsäure alsdann β-Chlorbutyrimidoäther und bei der Zersetzung durch Wasser den β-Chlorbuttersäureäthyläther liefert. Gleichwohl aber bestätigt auch diese Reaction meine l. c. ausgesprochene Ansicht, das Allylcyanid sei $CH_2{=}CH.CH_2.CN$ und nicht $CH_3.CH{=}CH.CN$, da in letzterem Falle wohl ein Gemisch von α- und von β-Chlorbuttersäureäther entstehen müsste, was nicht der Fall ist.

Leitet man Salzsäuregas in ein äquimoleculares Gemisch von Allylcyanid und Aethylalkohol, so werden mehr als 2 Mol. HCl auf ein Mol. C_3H_5CN absorbirt, was bei gesättigten Cyaniden nicht der Fall ist. Nach mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure und Natriumhydrat erstarrt das Reactionsproduct zu grossen, dicken, farblosen Prismen, die an der Luft nicht rauchen und die die Zusammensetzung

$$C_3H_6Cl.C\begin{cases}NH\\OC_2H_5\end{cases}\quad HCl$$

besitzen.

Bei der Bestimmung des Chlorgehaltes dieser Verbindung durch Titration mit Silberlösung wird zuerst nur wenig mehr als die Hälfte des Chlors als Chlorsilber erhalten, nach kurzem Stehen wird aber die durch das Silberchromat roth gewordene Flüssigkeit wieder weiss und erfordert nun abermals mehrere Cubikcentimeter Silberlösung bis zum Eintritt der Rothfärbung, um nach kurzer Zeit wieder weiss zu werden u. s. f. Es wurde daher die Substanz zur Chlorbestimmung mit sehr verdünnter Natronlauge eine Stunde lang gekocht, dann die Lösung mit Salpetersäure neutralisirt und titrirt. Dabei zeigte sich, dass die Substanz, trotzdem sie nicht mehr an der Luft rauchte, noch

---

[1]) Diese Berichte, 2593.

[2]) Fittig und Röder, diese Berichte XVI, 2592.

etwas freie Salzsäure enthielt (Cl gefunden 40.61 pCt., berechnet für

$$C_3H_5CN + C_2H_6O + 2HCl = C_3H_6Cl.C\begin{cases}NH\\OC_2H_5\end{cases} \quad HCl \text{ 38.17 pCt.).}$$

Wird der salzsaure Chlorbutyrimidoäther mit Wasser übergossen, so löst er sich schnell auf. Bald aber beginnt auf der Oberfläche der Lösung ein Oel sich abzuscheiden, welches nach 24 Stunden abgehoben und destillirt constant bei 164—166° siedete und durch die Analyse als Chlorbuttersäureäther sich charakterisirte, (gefunden 48.25 pCt. C und 7.41 pCt. H, berechnet 47.84 pCt. C und 7.30 pCt. H). Bringt man den Aether mit alkoholischer Kalilauge zusammen, so scheidet sich sofort unter starkem Erwärmen Chlorkalium ab. Ich habe den Aether durch alkoholische Kalilauge verseift, indem ich ihn damit bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Wochen stehen liess, in der Hoffnung, dadurch zur Oxybuttersäure zu gelangen. Die Lösung wurde vom Chlorkalium abfiltrirt, das überschüssige Kali durch anhaltendes Einleiten von Kohlensäure in das Bicarbonat verwandelt und die von dem Bicarbonat getrennte alkoholische Lösung im Vacuum verdunstet. So erhielt ich grosse, durchsichtige Platten eines in Wasser und Alkohol leicht löslichen Kalisalzes, welches in der Analyse folgende Zahlen gab: C = 46.26 pCt., H = 5.94 pCt., K = 18.16, 18.2, 18.6 und 18.5 pCt. Aus diesen Zahlen lässt sich nur die Formel $C_8H_{11}KO_4$ berechnen, welche für C = 45.71, H = 5.24, K = 18.6 pCt. verlangt, d. h. für ein saures crotonsaures Kalium, $C_4H_5KO_2 . C_4H_6O_2$. Wird dieses Salz mit Schwefelsäure zersetzt und die Säure mit Aether ausgezogen, so erhält man eine krystallisirende Säure, wahrscheinlich Crotonsäure, welche ich jedoch aus Mangel an Substanz bis jetzt nicht mit Sicherheit als solche identificiren konnte.

Der bei 164—166° siedende Chlorbuttersäureäther kann aber nichts anderes als der β-Chlorbuttersäureäther sein, $CH_3.CHCl.CH_2.CO_2C_2H_5$, dessen Siedepunkt von den verschiedenen Autoren (Brühl, Balbiano) zu 168—169° angegeben wird.

Lässt man das salzsaure Salz des Chlorbutyrimidoäthers längere Zeit stehen, so zerfliesst es selbst im Trockenraume, und bei der Destillation des Oels erhält man β-Chlorbuttersäureäther neben einem Amid, welches zum grössten Theil im Destillationsrückstand sich befindet und daraus durch Ausziehen mit Aether usw. gewonnen werden kann. Es bildet farblose, dünne, bei 149—152° langsam schmelzende Nadeln, die leicht in Alkohol und Benzol löslich sind und wahrscheinlich Crotonamid sind (gefunden wurden C = 57.18 und 57.11 pCt., H = 9.3 und 8.49 pCt., N = 16.15 pCt., in $C_3H_5CONH_2$ sind enthalten: C = 56.47 pCt., H = 8.24 pCt., N = 16.47 pCt.). Ich habe diese Verbindung bis jetzt mit dem noch nicht dargestellten Crotonamid noch nicht vergleichen können.

Das durch Einwirkung von Ammoniak auf salzsauren β-Chlorbutyrimidoäther sich bildende salzsaure Amidin, wahrscheinlich β-Amidobutyramidin: $CH_3.CH.NH_2.CH_2.C\begin{cases}NH\\NH_2\end{cases}HCl$ habe ich nur als nicht krystallisirende Harzmasse erhalten können und auch das sehr leicht lösliche Platinsalz desselben trocknet zu einem gelben Harze ein. Beide Salze sind daher nicht analysirt worden.

Ferner habe ich durch Einwirkung von Salzsäuregas auf ein Gemisch von Acetoncyanhydrin und Alkohol den salzsauren Oxyisobutyrimidoäther, $(CH_3)_2.C(OH).C\begin{cases}NH\\OC_2H_5\end{cases}HCl$, bereitet. Das Acetoncyanhydrin wurde durch mehrmonatliches Zusammenstehenlassen von Aceton mit wasserfreier Blausäure dargestellt. Bei der Bildung dieser Verbindung aus ihren Componenten findet eine beträchtliche Contraction statt, jedoch bleiben auch nach langer Zeit Aceton und Blausäure in kleinerer Menge unverbunden neben einander. Da bei der Destillation der Verbindung eine Zersetzung eintrat, habe ich dieselbe im Trockenraume verdunsten lassen, bis sie weder nach Blausäure, noch nach Aceton mehr roch und dann zur Bereitung des Imidoäthers verwendet. Die mit Alkohol vermischte und mit Salzsäuregas gesättigte Verbindung bleibt dickflüssig und kann nur durch längeres Stehenlassen in einer Schale über Schwefelsäure und Natriumhydrat krystallisirt erhalten werden. Die Krystalle zerfliessen, sobald Salzsäuredämpfe hinzukommen. Sie besitzen die oben angegebene Zusammensetzung $(CH_3)_2.COH.C\begin{cases}NH\\OC_2H_5\end{cases}.HCl$ (Cl gefunden 21.15 pCt., berechnet 21.2 pCt.). Sie sind durch Ammoniak in das salzsaure Oxyisobutyramidin, $(CH_3)_2.C(OH).C\begin{cases}NH\\NH_2\end{cases}HCl$ übergeführt worden, welches sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich, in grossen, dicken, durchsichtigen, nicht zerfliesslichen Platten krystallisirt (gefunden 20.01 pCt. N, 25.51 pCt. Cl, berechnet 20.21 pCt. N und 25.62 pCt. Cl). Der Imidoäther soll jedoch später eingehender studirt werden.

Sehr interessante, schön krystallisirende Condensationsproducte entstehen, wenn man in Acetoncyanhydrin (ohne Zusatz von Alkohol) Salzsäuregas direct einleitet. Diese Reaction soll in einer späteren Mittheilung näher beschrieben werden.

Endlich habe ich das bis jetzt noch nicht bekannte Zimmtaldehydcyanhydrin, $C_9H_8O.HCN$, behufs Darstellung des Imidoäthers der Phenyl-α-oxycrotonsäure bereitet, indem ich käufliches, rohes Zimmtöl mit absoluter Blausäure zusammenstehen liess. Nach etwa 4 Wochen begann ein fester Körper in kleinen, farblosen Warzen sich abzuscheiden, der allmählich sich so vermehrte, dass schliesslich fast die gesammte Flüssigkeit erstarrt war. Der feste Körper wurde abgesaugt, mit etwas Aether gewaschen, in warmem Benzol gelöst und aus dieser Lösung durch Petroleumäther gefällt. Die Substanz bildet weisse, körnige, bei 80—81° schmelzende Krystalle, die leicht in Alkohol und Benzol, sehr wenig in Petroleumäther löslich sind und auch nach wiederholtem Umkrystallisiren nach Zimmtöl riechen. In der Analyse lieferten sie folgende Zahlen:

	Ber. für $C_{10}H_9NO$	Gefunden	
C	75.47	74.65	74.84 pCt.
H	5.66	5.28	6.00 »
N	10.07	10.06	10.61 »

Mit Alkohol und Salzsäure liefert das Cyanid einen leicht krystallisirenden Imidoäther, über den später berichtet werden soll.

Im Anschluss an diese Mittheilung möchte ich erwähnen, dass ich bei der Darstellung einer grösseren Menge von Benzylcyanid aus Benzylchlorid und Cyankalium in alkoholischer Flüssigkeit eine kleine Quantität Kyanbenzin, $(C_7H_7N)_3$, zu isoliren vermochte. Frankland, der diese Verbindung aus Benzylcyanid mittelst Zinkäthyl dargestellt hat, hat sie nur in sehr unreinem Zustande in Händen gehabt. Ich habe sie nach dem Abdestilliren des Alkohols vom rohen Cyanid sich abscheiden sehen, habe sie mit Wasser und Alkohol gewaschen und dann zweimal aus Eisessig, worin sie schwer in der Kälte, leicht in der Hitze löslich ist, umkrystallisirt. In Alkohol ist sie sehr schwer löslich. Sie bildet feine, verfilzte, bei 221° schmelzende Nadeln. Frankland giebt den Schmelzpunkt zu 170° an.

	Ber. für C_7H_7N	Gefunden
C	82.05	82.19 pCt.
H	5.98	5.79 »
N	11.97	11.78 »

Bei Ausführung der vorstehenden Untersuchungen bin ich in dankenswerther Weise von den Herren Bissinger und Albrecht unterstützt worden.

Berlin, Laboratorium der Thierarzneischule.

---

466. Alfred Einhorn: Ueber Oxydihydrocarbostyril.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der kgl. Akad. der Wiss. zu München.]

(Eingegangen am 14. August)

Reduktion der Orthonitrophenyl-β-milchsäure. Wenn man 5 Gewichtstheile Orthonitrophenyl-β-milchsäure in verdünntem Ammoniak aufnimmt und hierauf in Eisenoxydulhydrat einträgt, welches aus einer wässrigen Lösung von 32 Gewichtstheilen Eisenvitriol durch Ausfällen mit überschüssigem Ammoniak hergestellt wurde, so findet schon in der Kälte und noch schneller, wenn die Flüssigkeit lauwarm ist, eine Reduktion statt. Filtrirt man nun vom Eisenniederschlag ab und dampft die Flüssigkeit vorsichtig bei 50—70° auf dem Wasserbad ein, so scheidet sich aus dem weit eingeengten Filtrat, je nach der Temperatur, eine neue Verbindung entweder krystallinisch oder ölförmig ab. Lässt man nun erkalten, so vermehrt sich die Ausscheidung, das Oel erstarrt und man filtrirt die Krystalle nun vortheilhaft ab, um durch nochmaliges Einengen der Mutterlauge noch weitere Mengen davon zu erhalten. Die letzten Reste entzieht man der Flüssigkeit am besten durch Extraktion mit Aether. Zur Reinigung löst man das Rohprodukt in wenig heissem Wasser, kocht mit Thierkohle ein- oder höchstens zweimal möglichst schnell auf und filtrirt. Aus der Lösung krystallisirt nun beim Erkalten die neue Verbindung, nämlich Oxydihydrocarbostyril, in prächtig ausgebildeten, glänzenden weissen Nadeln, welche Krystallwasser enthalten. Lufttrocken liegt ihr Schmelzpunkt bei circa 95—97°. Beim Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure verlieren sie nach der vorliegenden Bestimmung das Krystallwasser vollständig, ihr Aussehen wird matt und sie schmelzen nun bei 149°.

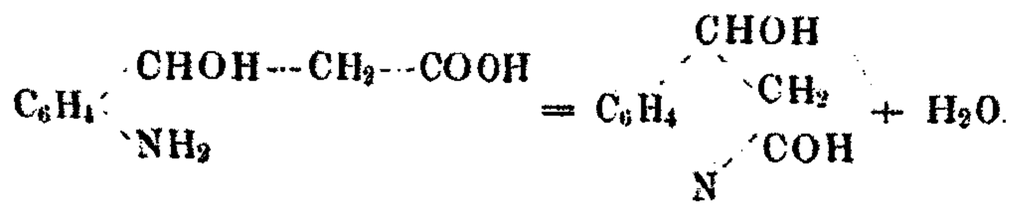
$C_9H_9NO_2 + 2aq$ verlangt		Gefunden
H_2O	18.09	17.59 pCt.

Die Elementaranalyse der krystallwasserfreien Verbindung ergab Folgendes:

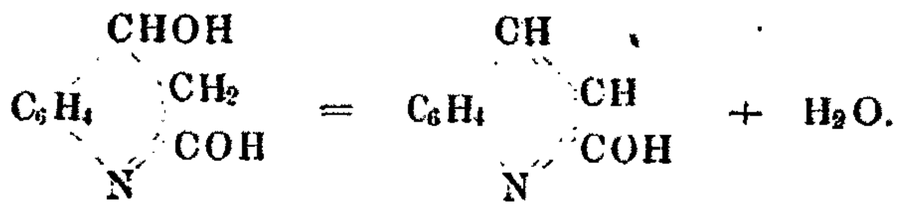
$C_9H_9NO_2$ verlangt		Gefunden		
C	66.25	66.62	66.24	— pCt.
H	5.52	5.65	5.78	— »
N	8.59	—	—	8.64 »

Die Bildung des hier vorliegenden neuen Körpers erklärt sich leicht, wenn man annimmt, dass aus der Orthonitrophenyl-β-milchsäure bei der Reduktion vorübergehend die Orthoamidophenylmilchsäure entsteht und dass diese — wie die Orthoamidophenylpropion-

säure — unter den obwaltenden Reaktionsbedingungen Wasser abspaltet und in ihr Lactim, das ist Oxydihydrocarbostyril, übergeht.



Bei der Schmelzpunktsbestimmung der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung macht man die Beobachtung, dass die nach dem Schmelzen wieder erstarrte Substanz höher als die ursprüngliche schmilzt. Das Steigen des Schmelzpunktes nimmt nach jeder Bestimmung zu und hörte erst bei 198—199° auf. Dieses Verhalten erklärt sich dadurch, dass die Verbindung beim Schmelzen unter Verlust von Wasser in Carbostyril übergeht, gemäss der folgenden Gleichung:



Das so hergestellte Carbostyril wurde nicht allein an seinem Schmelzpunkt und den charakteristischen Eigenschaften erkannt, sondern auch noch zu Isatin und Oxalylanthranilsäure oxydirt.

Oxydihydrocarbostyril zersetzt sich in der angegebenen Weise auch sonst noch mit grosser Leichtigkeit, weshalb das Arbeiten damit Vorsicht erheischt. Bringt man zu seiner wässerigen Lösung z. B. einen Tropfen Alkalilauge oder eine Spur irgend einer Säure oder erhitzt man sie nur 5 Minuten lang zum Sieden, so entsteht Carbostyril, aus letzterem Grunde wendet man beim Eindampfen solcher Lösungen nicht über 70° liegende Temperaturen an. Dass auch concentrirtes Ammoniak in der Kälte schon diese Spaltung bewirkt, scheint mir deshalb besonders bemerkenswerth, weil die Bildung des Oxydihydrocarbostyrils in verdünnter ammoniakalischer Lösung so glatt und reichlich erfolgt.

Was die Constitution desselben anlangt, so kann es, wenn man die Bildungsweise aus der Orthonitrophenyl-β-milchsäure und die Neigung in Carbostyril überzugehen berücksichtigt, nicht zweifelhaft sein, dass die neue Verbindung Py - 3 oxy - 3, 2 dihydrocarbostyril ist. Hiermit stimmt auch die Thatsache überein, dass sie mit dem von Erlenmeyer und Lipp[1]) aus den Nitrirungsprodukten der Phenyl-α-milchsäure durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure hergestellten

[1]) Ann. Chem. Pharm. 218, 230.

und als Hydroxyhydrocarbostyril vom Schmp. 197—198° beschriebenen Körper nicht identisch, sondern nur isomer ist.

Meine Bemühungen aus den Aethern der Orthonitrophenyl-β-milchsäure zu Oxydihydrocarbostyriläthern zu gelangen, blieben erfolglos, es entstand stets nur Oxydihydrocarbostyril, mochte ich mit Eisenoxydulhydrat und Ammoniak oder mit dem vollständig neutralen Reduktionsmittel operiren.

Reduktion des Orthonitrophenylactamids. Beim Verfolgen einer ihm von mir überlassenen Arbeit hat Hr. Basler[1]) aus seinen Beobachtungen geschlossen, dass die von uns Beiden[2]) früher ausgesprochene Ansicht, nach der bei der Behandlung der Nitrophenyl-β-brompropionsäuren und der β-Lactone mit Ammoniak die Alanine entstehen sollten, unzutreffend ist, sondern dass die resultirenden Körper nichts anderes als die Amide der Nitrophenylmilchsäuren sind. Dieser Interpretirung gebe auch ich den Vorzug, nachdem es mir gelungen ist aus dem Orthonitrophenyl-β-milchsäuremethyläther, beim Kochen mit Ammoniak das Orthonitrophenyllactamid zu erhalten. Mit einer erneuten Untersuchung des Körpers beschäftigt theile ich im Folgenden nur einige bereits vor längerer Zeit an demselben gemachte Beobachtungen mit. Kocht man ihn nämlich mit verdünnten Säuren, am besten Salzsäure, so wird er mit Leichtigkeit verseift und geht in die Milchsäure über, es ist diese Methode als die Vortheilhafteste zur Herstellung derselben zu empfehlen, denn es liefern 57 g Lactamid mehr als 45 g Milchsäure.

$$C_6H_4\begin{cases}CHOH\text{---}CH_2\text{---}CONH_2\\NO_2\end{cases} + H_2O$$
$$= C_6H_4\begin{cases}CHOH\text{---}CH_2\text{---}COOH\\NO_2\end{cases} + NH_3.$$

Reducirt man das Orthonitrophenyllactamid in Alkohol gelöst in der Weise mit der berechneten Menge Eisenoxydulhydrat wie die Milchsäure, und verfährt zur Isolirung des Reduktionsproduktes wie dort, so erhält man merkwürdiger Weise ebenfalls Oxydihydrocarbostyril.

Der an der Luft getrocknete Körper schmilzt nämlich bei circa 95°, verliert beim Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure ebenfalls zwei Moleküle Krystallwasser, indem die glänzenden Nadeln matt werden, und zeigt hierauf den Schmp. 149—150°.

$C_9H_9NO_2 + 2aq$ verlangt		Gefunden
H_2O	18.09	18.45 pCt.

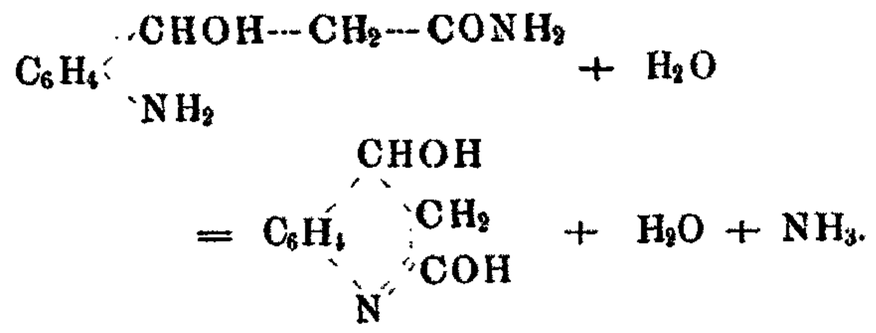
[1]) Diese Berichte XVII, 1494.
[2]) Diese Berichte XVI, 2645, 3001.

Die Elementananalyse der bei 149—150° schmelzenden Verbindung ergab folgendes Resultat:

	$C_9H_9NO_2$ verlangt	Gefunden
C	66.25	66.72 — pCt.
H	5.52	5.61 — »
N	8.59	— 8.87 »

Das auf diese Weise hergestellte Oxydihydrocarbostyril theilt mit dem aus der Milchsäure hergestellten alle Eigenschaften, es ist in Wasser, Aether, Chloroform u. s. w. löslich, geht mit Leichtigkeit in Carbostyril über und schmeckt wie jenes bitter, so dass die Identität der beiden Verbindungen nicht mehr zweifelhaft sein kann.

Die Frage nach dem Mechanismus dieser gewiss auffallenden Reaktion, bei der zunächst in der ammoniakalischen Lösung wohl das Orthoamidophenyllactamid gebildet wird, muss vorläufig noch unentschieden bleiben, einstweilen lässt sich die Reduktion nur durch folgende Gleichung ausdrücken:



Ich will noch bemerken, dass ich gelegentlich der Reduktion eines durch die Paraverbindung verunreinigten Präparates von Orthonitrophenyllactamid einen der Parareihe zugehörigen, weissen, schön krystallisirenden Körper erhalten habe, welcher sich vom Oxydihydrocarbostyril durch die Eigenschaft in Wasser schwerer löslich zu sein trennen liess, den Schmp. 169—170° zeigte und möglicherweise Paraamidophenyllactamid ist, welches 60.00 pCt. Kohlenstoff und 6.66 pCt. Wasserstoff enthalten sollte, während 60.09 pCt. Kohlenstoff und 6.84 pCt. Wasserstoff gefunden wurden.

München, 12. August 1884.

467. Alfred Einhorn und Wilhelm Hess: Ueber das β-Lacton der Isopropylnitrophenylmilchsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der königl. Akademie der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 14. August.)

Nachdem aus Derivaten der drei isomeren Nitrozimmtsäuren β-Lactone dargestellt worden sind, haben wir im Folgenden versucht, von einer substituirten Nitrozimmtsäure, nämlich einer Nitrocumenylacrylsäure, ausgehend, zu einem neuen β-Lacton zu gelangen.

Cumenylacrylsäure, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH<^{CH_3}_{CH_3}\\ CH{=}CH{-}COOH\end{matrix}\right.$

Zur Darstellung dieser Säure haben wir uns mit geringen Abänderungen an die von Perkin[1]) gegebenen Vorschriften gehalten. Cuminaldehyd wurde mit dem gleichen Gewichtstheil Essigsäureanhydrid und dem halben Gewichtstheil Natriumacetat im Oelbade am Rückflusskühler 24 Stunden lang auf 150—160° erhitzt, so dass sich die Masse stets im gelinden Sieden befand. Darauf wurde der Kolbeninhalt in Wasser gegossen, mit kohlensaurem Natron übersättigt und aufgekocht. Ein braunes Oel, das ungelöst blieb und aus unverändertem Cuminalaldehyd nebst geringen Mengen von Zersetzungsprodukten bestand, filtrirten wir ab und schüttelten das Filtrat noch zweimal mit ziemlich viel Aether aus, um die in Lösung gegangenen Theile des Oels zu entfernen. Die alkalische Flüssigkeit erhitzten wir endlich in einer Schale zur Vertreibung des gelösten Aethers und fällten dann durch Zusatz einer Mineralsäure die Cumenylacrylsäure aus, welche nach dem Auswaschen und Trocknen in der Regel zur weiteren Verarbeitung genügend rein war. Im Zustande vollständiger Reinheit erhält man sie durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol. Sie besitzt dann den Schmelzpunkt 157—158°, und ihre übrigen Eigenschaften werden in Uebereinstimmung mit den Angaben Perkin's gefunden. Auch durch eine Elementaranalyse bestätigten wir ihre Reinheit.

	Berechnet für $C_{13}H_{14}O_2$	Gefunden
C	75.79	75.66 pCt.
H	7.37	7.40 »

[1]) Journal of the chemical society 1877, I, 388.

Nitrirung der Cumenylacrylsäure.

Perkin (a. a. O.) giebt an, dass beim Eintragen von Cumenylacrylsäure in kalte, rauchende Salpetersäure ein Nitroprodukt entsteht, welches sich aus der Lösung abscheidet und aus Alkohol krystallisirt. Wie wir im Folgenden zeigen werden, ist dieser Körper nichts anderes als Paranitrozimmtsäure. Eine Nitrocumenylacrylsäure entsteht zwar dabei ebenfalls, ja sogar in weitaus überwiegender Menge, dieselbe bleibt aber in der Salpetersäure gelöst und scheidet sich erst beim Eingiessen der Lösung in Wasser in gelblichen Flocken aus. Versuche, die wir unter verschiedenen Bedingungen anstellten, ergaben, dass die Bildung beider Säuren neben einander immer stattfindet, mag man bei Zimmertemperatur oder unter 0°, mit gewöhnlicher rauchender oder mit abgerauchter Salpetersäure nitriren. In der Regel werden 10—12 pCt. vom Gewicht der angewandten Cumenylacrylsäure an Paranitrozimmtsäure erhalten. Wir nitriren auf folgende Weise: Die feingepulverte Cumenylacrylsäure wird in das zwanzigfache Gewicht rauchender Salpetersäure nach und nach unter stetem Umrühren eingetragen und für Eiskühlung gesorgt. Lässt man das Gefäss, in welchem die Nitrirung vorgenommen wird, nun noch einige Zeit im Eise stehen, so scheidet sich die gebildete Paranitrozimmtsäure aus und kann mittelst Glaswolle abfiltrirt werden. Wir haben es jedoch bequemer gefunden, die Salpetersäure direkt in viel Wasser zu giessen und das hierdurch abgeschiedene Gemenge der beiden Säuren nach dem Auswaschen und Trocknen durch Krystallisation aus Alkohol zu trennen, in welchem die Paranitrozimmtsäure bekanntlich sehr schwer, die Nitrocumenylacrylsäure hingegen leicht löslich ist.

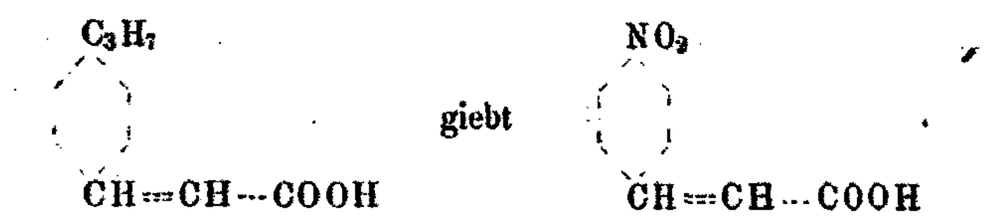
Paranitrozimmtsäure. Um die Identität der erhaltenen Paranitrozimmtsäure mit der direkt aus Zimmtsäure gewonnenen sicher festzustellen, haben wir beide sorgfältig mit einander verglichen und die vollkommenste Uebereinstimmung in allen Eigenschaften, im Schmelzpunkt (285°), der Krystallform, der schweren Löslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln constatiren können. Die Analyse führte zu folgendem Resultat:

	Berechnet für $C_9H_7NO_4$	Gefunden I.	II.	III.	
C	55.96	56.42	—	—	pCt.
H	3.63	3.92	—	—	»
N	7.25	—	7.78	7.25	»

Ausserdem wurden aus unserer Paranitrozimmtsäure noch die folgenden Derivate dargestellt und durch Bestimmung der Schmelzpunkte identificirt: Durch Oxydation mit Permanganatlösung erhielten wir Paranitrobenzoësäure (Schmp. 238°) und durch Addition von

Bromwasserstoffsäure u. s. w. die folgenden, von Basler [1]) untersuchten Verbindungen: Paranitrophenyl-β-brompropionsäure (Schmp. 170 bis 172°), β-Lacton der Paranitrophenylmilchsäure (Schmp. 91—92°), Paranitrophenylactamid (Schmp. 167°).

Endlich haben wir, um uns zu überzeugen, dass die Entstehung der Paranitrozimmtsäure nicht veranlasst wird durch einen etwaigen Zimmtsäuregehalt der Cumenylacrylsäure, auch noch ein Quantum der völlig reinen Substanz, von der oben eine Analyse mitgetheilt wurde, in gleicher Weise nitrirt und auch hier die Bildung der Paranitrozimmtsäure beobachtet; es ist somit unzweifelhaft festgestellt, dass die Salpetersäure in der Weise auf die Cumenylacrylsäure einzuwirken im Stande ist, dass die Isopropylgruppe abgespalten und durch die Nitrogruppe ersetzt wird:



Die Thatsache, dass durch ein so mässig wirkendes Agens wie kalte Salpetersäure ein Alkylradikal vom Benzolkern einer substituirten, aromatischen Substanz abgespalten und durch eine negative Gruppe ersetzt wird, erscheint in hohem Grade bemerkenswerth und steht unseres Wissens bisher ohne Analogie da.

Orthonitrocumenylacrylsäure, $C_6H_3\begin{cases} C_3H_7\ (4) \\ NO_2\ (2) \\ CH{=}CH{\cdots}COOH\ (1) \end{cases}$.

Diesen Körper erhält man aus dem Gemenge der rohen Nitrosäuren durch mehrmalige Krystallisation aus heissem Alkohol, in dem er leicht löslich ist, in derben, harten, prismatischen Krystallen von geringem Glanz und strohgelber Farbe. Er zeigt dann den Schmelzpunkt 152—153°, giebt bei der Elementaranalyse scharf stimmende Werthe und ist in diesem Zustande zur Herstellung der weiter unten beschriebenen Derivate vollständig geeignet, indessen enthält die so gewonnene Verbindung doch noch eine geringe, durch die Analyse allerdings nicht mehr nachweisbare Verunreinigung, welche ihre Krystallisationsfähigkeit beeinträchtigt, den Schmelzpunkt erniedrigt und auch auf die Farbe von Einfluss ist. Stellt man nämlich das Baryumsalz der Säure dar, reinigt es durch Umkrystallisiren und scheidet aus ihm wieder die Säure ab, so erhält man sie beim Umkrystallisiren in prachtvollen, glänzenden, langen Nadeln von schwach weingelber

[1]) Diese Berichte XVI, 3001; XVII, 1494.

Farbe und dem Schmelzpunkt 156—157°, welcher auch beim weiteren Umkrystallisiren constant bleibt und also auffallender Weise nur um einen Grad niedriger liegt, als der Schmelzpunkt der nichtnitrirten Säure.

Die Elementaranalyse ergab Folgendes:

	Berechnet für $C_{19}H_{13}NO_4$	Gefunden I.	II.	III.	
C	61.28	61.28	61.28	—	pCt.
H	5.53	5.57	5.79	—	»
N	5.96	—	—	6.17	»

Die Nitrocumenylacrylsäure löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig, schwer in heissem Wasser und anscheinend gar nicht in Ligroïn; erwärmt man sie mit reiner, concentrirter Salzsäure, so findet unter Zersetzung eine Braunfärbung statt; die Orthonitrozimmtsäure giebt bekanntlich unter denselben Umständen die charakteristische, blaue Lösung. Von den Salzen der Nitrocumenylacrylsäure wurden hergestellt das Baryumsalz, welches aus warmem Wasser in langen Nadeln krystallisirt, das Calcium- und das Silbersalz; letzteres fällt beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser in Flocken aus. Das Blei-, Zink- und Kupfersalz sind schwer lösliche Niederschläge. Der Methyläther stellt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol dünne, zu dichten Büscheln vereinigte Nadeln dar.

Was die Constitution der Nitrocumenylacrylsäure anlangt, so war es zunächst noch zweifelhaft, ob die Säure die Nitrogruppe in der Ortho- oder Metastellung zum Acrylsäurerest enthält. Zur Entscheidung dieser Frage schien uns folgender Weg der einfachste. Bei geeigneter Oxydation musste die ungesättigte Seitenkette der vorliegenden Isopropylnitrozimmtsäure an der Stelle der doppelten Bindung gesprengt werden und — analog wie die Zimmtsäure Benzaldehyd giebt — zu einem Isopropylnitrobenzaldehyd führen. Von den beiden theoretisch möglichen Nitrocuminaldehyden ist nur das Metanitrocuminol vom Schmelzpunkt 54° bekannt. Stimmten nun dessen Eigenschaften nicht mit denen des aus der Nitrocumenylacrylsäure herzustellenden Aldehyds überein, so musste letzterer der noch unbekannte Orthonitrocuminaldehyd sein und demzufolge bei der Behandlung mit Aceton und Natronlauge die von Baeyer und Drewsen[1]) entdeckte, für die in der Orthostellung nitrirten, aromatischen Aldehyde so ungemein charakteristische Indigoreaktion zeigen. Hiermit wäre denn auch bewiesen, dass in der vorliegenden Nitrocumenylacrylsäure die Nitrogruppe sich in der Orthostellung zum Acrylsäurerest befindet. Dies

[1]) Diese Berichte XV, 2856.

ist nun wirklich der Fall, wie aus den folgenden Experimenten hervorgeht.

Orthonitrocuminaldehyd, $C_6H_3 \begin{cases} C_3H_7 & (4) \\ NO_2 & (2) \\ CHO & (1) \end{cases}$.

Oxydirt man genau nach der Vorschrift, welche der Eine von uns [1]) für die Herstellung des Orthonitrobenzaldehyds aus Orthonitrozimmtsäure empfohlen hat, die Nitrocumenylacrylsäure mit Permanganatlösung, indem man während der Oxydation zu gleicher Zeit die kaltgehaltene Flüssigkeit mit Benzol ausschüttelt, so nimmt dieses ein Oel auf, welches nach dem Abdestilliren des Benzols zurückbleibt und ein Nitrocuminaldehyd ist. Es wurde mit Wasserdämpfen destillirt, hierauf in die in schönen Nadeln krystallisirende Bisulfitverbindung übergeführt, welche beim Auswaschen mit absolutem Alkohol und Aether vollständig weiss erhalten werden konnte, aus dieser mit heisser Sodalösung wieder abgeschieden und dann mit Wasserdämpfen abermals übergetrieben. Der so gereinigte Aldehyd wurde dem Destillat mit Aether entzogen, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und das Lösungsmittel abdestillirt. Es blieb der Aldehyd auch jetzt als Oel zurück, welches beim mehrtägigen Verweilen im Vacuum über Schwefelsäure bei Sommertemperatur nur geringe Neigung zum Krystallisiren zeigte und nur wenige weisse Krystalle absetzte. Wie alle Aldehyde, reducirt derselbe ammoniakalische Silberlösung.

Die Elementaranalyse des ölförmigen Nitrocuminaldehyds führte zu folgenden Werthen:

Ber. für $C_{10}H_{11}NO_3$		Gefunden
C	62.18	62.54 pCt.
H	5.70	5.85 »

Die Eigenschaften dieses Körpers lassen erkennen, dass er mit dem bekannten Metanitrocuminol nicht identisch, sondern nur isomer — also Orthonitrocuminol ist. Diese Auffassungsweise findet im Folgenden eine willkommene Bestätigung.

Condensirt man den Aldehyd mit Aceton und Natronlauge, so scheidet sich in reichlicher Menge ein blauer Farbstoff ab, welcher nach mehrmaligem Auskochen mit Wasser, in dem er unlöslich ist, aus heissem Alkohol oder Chloroform umkrystallisirt und so in schön ausgebildeten blauen Krystallen erhalten wurde, welche starken Kupferglanz besitzen. Ausser in den angeführten Lösungsmitteln ist dieser Farbstoff auch noch in Aether löslich; diese Lösungen zeigen das

[1]) Einhorn, diese Berichte XVII, 119.

Indigospektrum. Hiermit stimmen auch die übrigen Eigenschaften, welche wir an diesem Körper beobachtet haben, überein, so dass die Annahme wohl gerechtfertigt erscheint, dass derselbe nichts anderes als Diisopropylindigo ist. Beim starken Erhitzen nämlich verwandelt er sich in einen rothen Dampf und sublimirt, in concentrirter reiner Schwefelsäure löst er sich zunächst mit brauner Farbe auf, beim Erhitzen wird die Lösung schnell grün und dann blau; endlich giebt er bei der Behandlung mit Zinkstaub in alkalischer Lösung eine Küpe.

Wir wollen nicht unerwähnt lassen, dass in der Regel aus der letzten alkoholischen Mutterlauge der Nitrocumenylacrylsäure noch eine geringe, zur Analyse nicht ausreichende Menge einer anderen Säure vom Schmelzpunkt 126—127° erhalten wurde.

Paraisopropylorthonitrophenyl-β-brompropionsäure,

$$C_6H_3\begin{cases} C_3H_7 \\ NO_2 \\ CHBr-CH_2 \cdot COOH \end{cases}.$$

Wird die Nitrocumenylacrylsäure in fein gepulvertem Zustande mit einem Ueberschuss von Eisessig, der bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigt wurde, in ein Rohr eingeschlossen und im Wasserbad auf 100° erhitzt, so löst sie sich sehr schnell auf. Nach 10 Minuten wird die Röhre aus dem Wasserbad genommen, geöffnet und der Inhalt in Wasser gegossen. Das Additionsprodukt scheidet sich ölig ab, erstarrt aber in kurzer Zeit zu einem festen Kuchen. Durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol erhält man die Verbindung in kleinen prachtvoll seidegläuzenden Prismen, welche in reinem Zustand fast farblos sind und bei der Analyse folgende Werthe ergaben:

Ber. für $C_{12}H_{14}NO_4Br$		Gefunden		
C	45.61	45.22	—	pCt.
H	4.43	4.96	—	»
Br	25.25	—	24.47	»

Der Körper schmilzt bei 127° unter Braunfärbung, bei stärkerem Erhitzen tritt lebhafte Gasentwicklung ein, er löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig, schwieriger in Schwefelkohlenstoff. Durch Ligroïn wird er aus diesen Lösungen in kleinen, sich langsam abscheidenden Kryställchen gefällt.

Nach Analogie mit der Phenyl-β-brompropionsäure [1]) und der Orthonitrophenyl-β-brompropionsäure [2]), welche aus Zimmtsäure resp. Orthonitrozimmtsäure in derselben Weise durch Addition von Bromwasserstoffsäure entstehen, kann es kaum einem Zweifel unterworfen

[1]) Diese Berichte XIII, 303,
[2]) Diese Berichte XVI, 2208.

sein, dass die vorliegende gebromte Säure das Bromatom in derselben Stellung enthält wie die genannten Körper, so dass wir für die beschriebene Reaktion folgende Gleichung aufstellen können:

$$C_6H_3\begin{cases}C_3H_7\\NO_2\\CH=CH-COOH\end{cases} + HBr = C_6H_3\begin{cases}C_3H_7\\NO_2\\CHBr-CH_2-COOH.\end{cases}$$

Mit dieser Auffassung steht das ganze chemische Verhalten des Körpers im Einklang.

Er bildet bei der Behandlung mit Sodalösung ein Lacton, mit Ammoniak das Lactamid, unter dem Einfluss überschüssiger Alkalien spaltet er die Bromwasserstoffsäure schon in der Kälte in demselben Sinne ab, wie sie angelagert wurde, das gleiche findet statt beim Erwärmen mit Schwefelsäure. In heissem Wasser löst sich die Säure Anfangs unverändert auf und krystallisirt beim Erkalten wieder aus; beim längeren Kochen findet jedoch Zersetzung statt; die Flüssigkeit färbt sich grün, es tritt der Geruch nach Nitroisopropylvinylbenzol auf und die Lösung enthält nun eine geringe Menge von Nitrocumenylacrylsäure.

β-Lacton der Paraisopropylorthonitrophenylmilchsäure,

$$C_6H_7\begin{cases}C_3H_7\\NO_2\\CH-CH_2\\\vdots\quad\vdots\\O---CO.\end{cases}$$

Wenn man die Paraisopropylorthonitrophenyl-β-brompropionsäure in ätzenden oder kohlensauren Alkalien zur Lösung bringt und nun sofort ansäuert, so fällt die unveränderte Substanz wieder aus, ein Beweis dafür, dass ihre Salze wenigstens kurze Zeit in der Lösung existenzfähig sind. Erst bei etwas längerer Einwirkung wird die gebromte Säure verändert und zwar je nach der Natur oder der Menge des Reagenzes verschieden. Ueberschüssige Aetzkalien regeneriren, wie schon angegeben wurde, die Nitrocumenylacrylsäure, während bei der Behandlung mit gerade so viel Alkalilauge, als zur Neutralisation erforderlich ist, oder bei der Einwirkung beliebiger Mengen Soda das β-Lacton der Paraisopropylorthonitrophenylmilchsäure gebildet wird.

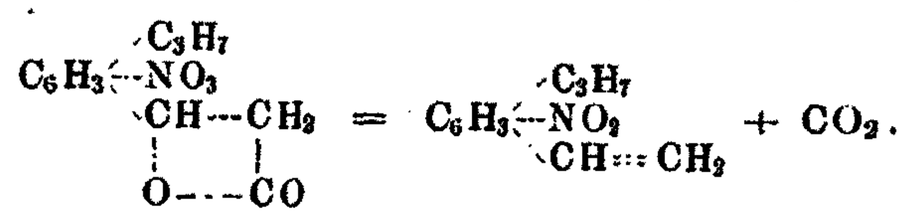
Der beste und einfachste Weg, welcher zu dieser neuen Verbindung führt, ist der zuletzt erwähnte. Es hat sich für die Ausbeute als vortheilhaft erwiesen, einen grösseren Ueberschuss von kohlensaurem Natron zu vermeiden und nur soviel Sodalösung anzuwenden, dass die Flüssigkeit, nachdem klare Lösung erfolgt ist, eben schwach alkalisch reagirt, es beginnnt alsdann bald die Ausscheidung des

Lactons in Form von zarten Kryställchen; man lässt die Lösung mit Vortheil 12 Stunden stehen und filtrirt dann ab. Das Filtrat ist roth gefärbt, besitzt den Geruch nach Isopropylnitrostyrol und enthält ausserdem geringe Mengen von Nitrocumenylacrylsäure und Isopropylnitrophenylmilchsäure. Das Hauptprodukt der Reaktion ist indessen das Lacton, welches man nach dem Trocknen am zweckmässigsten aus absolutem, frisch über Kalk destillirtem Alkohol in der Weise umkrystallisirt, dass man es in dem auf 30—40° erwärmten Alkohol löst, hierauf mit Thierkohle durchschüttelt und das Filtrat im Vacuum über Schwefelsäure verdunsten lässt. Man erhält so das Lacton in harten, farblosen, matten Krystallen. Einmal erfüllte sich die alkoholische Lösung nach kurzem Stehen über Schwefelsäure mit prachtvollen, mehrere Decimeter langen Nadeln, welche aber bereits Tags darauf in die gewöhnlichen matten Krystalle umgewandelt waren. Später haben wir diese Nadeln nicht mehr erhalten; vielleicht liegt hier ein Fall von Dimorphie vor.

Die Elementaranalyse des Lactons ergab folgende Werthe:

	Berechnet für $C_{12}H_{13}NO_4$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	61.28	61.06	—	pCt.
H	5.53	5.62	—	»
N	5.96	—	5.92	»

Das Lacton schmilzt bei 73°, bei stärkerem Erhitzen tritt zunächst der Geruch nach Isopropylnitrostyrol auf, und endlich findet unter Blaufärbung und Gasentwickelung totale Zersetzung statt. Der blaue Rückstand, in Chloroform gelöst, zeigte das Indigospektrum. In Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löst sich das Lacton leicht, schwieriger in Ligroïn. Beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich unter Grünfärbung. Die Hauptprodukte der Zersetzung sind Kohlensäure und Isopropylnitrostyrol:



Von concentrirter Schwefelsäure wird das Lacton unter Gelbfärbung gelöst. Beim Erwärmen färbt sich die Lösung grün. Trägt man dieselbe in Wasser ein, so fällt ein grüner Farbstoff in Flocken aus, der von Chloroform aufgenommen wird.

Erhitzt man das Lacton mit in Eisessig gelöster Bromwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr 10 Minuten auf 100°, so wird es in die gebromte Säure zurückverwandelt.

Bei der Einwirkung von kohlensauren Alkalien oder kohlensaurem Kalk und noch glatter beim Kochen mit Aetzalkalien geht es in die Salze der Isopropylorthonitrophenylmilchsäure über.

Paraisopropylorthonitrophenyllactamid,

$$C_6H_3\begin{cases}C_3H_7\\NO_2\\CH(OH)\text{---}CH_2\text{---}CONH_2\end{cases}.$$

Erwärmt man das β-Lacton der Paraisopropyl-*o*-nitrophenylmilchsäure mit wässerigem Ammoniak so lange, bis es in Lösung gegangen ist, so scheidet sich aus letzterer beim Erkalten bald das Paraisopropylorthonitrophenyllactamid in Krystallen ab; die Reaktion verläuft gemäss folgender Gleichung:

$$C_6H_3\begin{cases}C_3H_7\\NO_2\\CH\text{---}CH_2\\ \vdots\quad\ \vdots\\ O\text{---}CO\end{cases} + NH_3 = C_6H_3\begin{cases}C_3H_7\\NO_2\\CH(OH)\text{---}CH_2\text{---}CONH_2\end{cases}.$$

In beträchtlicher Menge kann man diesen Körper, wie oben schon angedeutet wurde, aus der Paraisopropyl-*o*-nitrophenyl-β-brompropionsäure erhalten. Wenn man diese nämlich in verdünntem Ammoniak unter Vermeidung jeglichen Ueberschusses auflöst, so ensteht das Lacton; sobald man indessen zu der neutralisirten Lösung noch einen Ueberschuss von Ammoniak giebt, so scheidet sich nach einiger Zeit ein vom Lacton total verschiedener Körper aus, nämlich das Lactamid. Nach den Erfahrungen, welche Basler[1]) unlängst beim Studium der Paranitrophenylbrompropionsäure gemacht hat, ist anzunehmen, dass auch diese Entstehungsweise des neuen Lactamids der intermediären Bildung des Lactons zuzuschreiben ist.

Zur Reinigung wurde das Lactamid aus Alkohol umkrystallisirt und hierbei in glänzenden, sternförmig gruppirten Prismen von schwach grünlichgelber Farbe erhalten, die bei 150° schmelzen und bei der Elementaranalyse zu folgendem Ergebniss führten:

Ber. für $C_{12}H_{16}N_2O_4$		Gefunden		
C	57.14	57.27	—	pCt.
H	6.35	6.51	—	»
N	11.11	—	11.20	»

Das Lactamid wird ziemlich leicht von heissem Wasser aufgenommen und krystallisirt beim Erkalten wieder aus; in Benzol, Chloroform und Eisessig löst es sich leicht, während es in Aether und Schwefelkohlenstoff fast unlöslich ist. Durch Behandlung mit Säuren kann es verseift werden, von Natronlauge wird es unter Ammoniakentwickelung und Grünfärbung zersetzt.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 1494.

Paraisopropylorthonitrophenylmilchsäure,

$$C_6H_3\begin{cases}C_3H_7\\NO_2\\CHOH\text{---}CH_2\text{---}COOH.\end{cases}$$

Wir haben oben gesehen, dass die Paraisopropylorthonitrophenylbrompropionsäure bei der Behandlung mit kalter Sodalösung in das Lacton übergeht und ferner, dass dieses beim Kochen mit kohlensaurem Natron die entsprechende Milchsäure bildet. Hieraus ergiebt sich für die Herstellung der letzteren eine Methode, welche die vorherige Isolirung des Lactons unnöthig macht. Trägt man nämlich die feingepulverte, gebromte Säure in eine zum Sieden erhitzte, ziemlich concentrirte Sodalösung ein, so bildet sich aus dem höchst wahrscheinlich intermediär entstehenden Lacton sofort in der Lösung die Milchsäure; zu gleicher Zeit tritt in geringer Menge Isopropylnitrostyrol auf, welches mit Wasserdämpfen abdestillirt werden kann. Säuert man nun die alkalische Flüssigkeit an, so krystallisirt beim Erkalten der grösste Theil der gebildeten Oxysäure aus, den in Lösung gebliebenen Rest gewinnt man entweder durch Ausschütteln mit Aether oder durch Eindampfen der Flüssigkeit. Bei diesem Verfahren haben wir die Rückbildung von Nitrocumenylacrylsäure und die Entstehung von Diisopropylindigo nicht beobachten können, deren niedere Homologe in der Orthonitrozimmtsäurereihe[1]), wenn man auf analoge Weise verfährt, stets auftreten.

Auf sehr zweckmässige Weise kann man die Milchsäure auch aus dem Isopropylnitrophenyllactamid herstellen. Kocht man dasselbe nämlich mit verdünnten Säuren, und zwar am besten mit einer Mischung von gleichen Theilen concentrirter Salzsäure und Wasser einige Zeit, so wird das Amid verseift, und man erhält in reichlicher Menge die Milchsäure.

Zur Reinigung wird die auf dem einen oder anderen Wege hergestellte Oxysäure aus heissem, mit Salzsäure oder Schwefelsäure angesäuertem Wasser umkrystallisirt. Man erhält sie so in silberglänzenden, flitterigen Blättchen von schwach weingelber Farbe, die den Schmelzpunkt 119 — 120° zeigen. In heissem Wasser löst sich die Säure ziemlich leicht, viel weniger in kaltem. Von Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig und Aceton wird sie leicht, schwieriger von Schwefelkohlenstoff und so gut wie gar nicht von Ligroïn aufgenommen. Ihre Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

Ber. für $C_{12}H_{15}NO_5$		Gefunden		
C	56.92	57.29	—	pCt.
H	5.93	6.16	—	»
N	5.53	—	5.60	»

[1]) Diese Berichte XVI, 2208.

Von den Salzen wurden krystallisirt erhalten das Natriumsalz, das Calciumsalz, welches sich aus heissem Wasser in durchsichtigen Prismen ausschied, ferner das Baryumsalz, welches in äusserst feinen, warzenförmig gruppirten Nadeln erhalten werden konnte, und das Cadmiumsalz, das rundliche Tafeln darstellte. Das Silbersalz ist ein weisser Niederschlag, der sich am Licht schwärzt. Das Kupfer-, Blei- und Zinksalz sind schwer lösliche Niederschläge. Erwärmt man die Säure mit Bromwasserstoff in Eisessig 10 Minuten im Rohr auf 100°, so wird sie in die gebromte Säure zurückverwandelt. Beim mehrstündigen Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 190° spaltet sie Wasser ab und es bildet sich Nitrocumenylacrylsäure.

Paraisopropylorthonitrostyrol, $C_6H_3\begin{cases}C_3H_7\\NO_2\\CH=CH_2\end{cases}$.

Am besten gewinnt man diesen Körper beim Zersetzen der gebromten Säure mit heisser Sodalösung, wenn man ihn der Reaktionsflüssigkeit sofort durch Destillation mit Wasserdämpfen entzieht. Er geht dabei als schwach gelblich gefärbtes Oel über und wird aus dem Destillat durch Ausschütteln mit Aether gewonnen. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Chlorcalcium wird das Lösungsmittel abdestillirt, wobei der nitrirte Kohlenwasserstoff zurückbleibt. Die Ausbeute, welche diese Methode gewährt, ist eine geringe, da, wie oben erwähnt, der weitaus grösste Theil der gebromten Säure bei dieser Reaktion in die Milchsäure übergeführt wird.

Das so gewonnene Isopropylnitrostyrol ist ein Oel von angenehm aromatischem Geruch, welches in Wasser unlöslich ist, von den gebräuchlichen Lösungsmitteln aber leicht aufgenommen wird. Selbst in einer Kältemischung konnte es nicht zum Erstarren gebracht werden. Der Körper ist ziemlich unbeständig und färbt sich in Folge von Zersetzung sehr bald braun; lässt man ihn mehrere Tage über Schwefelsäure stehen und unterwirft ihn dann von Neuem der Destillation mit Wasserdämpfen, so hinterbleibt im Destillationskolben eine beträchtliche Menge Zersetzungsprodukte in Form von braunen, harzigen Materien. Bei diesen unerquicklichen Eigenschaften kann es nicht Wunder nehmen, dass es uns nicht gelang, genau stimmende analytische Belege für die Zusammensetzung der Verbindung zu erhalten. Während die für Wasserstoff und Stickstoff gefundenen Werthe den von der Theorie geforderten entsprechen, wurde constant um ein Procent zu wenig Kohlenstoff erhalten, trotzdem wir die Analysen mit Substanzen verschiedener Darstellung, die ein- und auch zweimal durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt wurden, ausgeführt haben.

	Berechnet für $C_{11}H_{13}NO_2$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	69.11	68.06	67.88	67.96	—	pCt.
H	6.81	6.84	6.91	6.90	—	»
N	7.33	—	—	—	7.35	»

Indessen nähern sich die gefundenen Zahlen doch so weit den berechneten, dass man annehmen darf, in dem Körper liege in der That der gesuchte nitrirte Kohlenwasserstoff vor, eine Annahme, mit der auch neben seiner Bildungsweise seine Fähigkeit im Einklang steht, in Chloroformlösung Brom zu addiren.

468. Alfred Einhorn: Ueber Condensationen mit Orthonitrozimmtaldehyd.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 14. August.)

Die Untersuchungen von Baeyer und Drewsen[1]) haben gelehrt, dass der Orthonitrobenzaldehyd sich mit Aldehyd in der Weise zu verbinden im Stande ist, dass Orthonitrophenylmilchsäurealdehyd entsteht, welches noch ein Molekül Aldehyd locker gebunden enthält. Dieser Körper geht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid bekanntlich in Orthonitrozimmtaldehyd über, wobei Aldehyd und Wasser abgespalten werden:

$$C_6H_4\begin{cases}NO_2\\COH\end{cases} + 2CH_3\cdots CHO = \left(C_6H_4\begin{cases}NO_2\\CHOH\cdots CH_2\cdots CHO\end{cases} + C_2H_4O\right),$$

$$\left(C_6H_4\begin{cases}NO_2\\CHOH\cdots CH_2\cdots CHO\end{cases} + C_2H_4O\right) = C_6H_4\begin{cases}NO_2\\CH{=}CH\cdots CHO\end{cases} + H_2O + CH_3\cdots CHO.$$

Es ist mir nun gelungen, den Orthonitrozimmtaldehyd nochmals mit Acetaldehyd zu condensiren, und zwar auf folgende Weise: Der Nitro-

[1]) Diese Berichte XVI, 2205.

zimmtaldehyd wird mit der 7—8fachen Menge Aldehyd, welcher frisch hergestellt sein muss, übergossen. Trotzdem dabei keine vollständige Auflösung erfolgt, lässt man hierzu nach und nach tropfenweise 6procentige Natronlauge fliessen. Die alkalische Reaktion verschwindet zunächst regelmässig, worauf zu achten ist, und mit der Zeit löst sich der in der Flüssigkeit noch suspendirte Nitrozimmtaldehyd auf. Erst wenn man auf 5 g desselben 9—10 ccm Natranlauge zugegeben hat, bleibt die alkalische Reaktion dauernd bestehen, was eine Prüfung mit Curcumapapier anzeigt. Während man Anfangs, um eine zu heftige Einwirkung zu vermeiden, das Gefäss, in dem die Reaktion ausgeführt wird, mit Eiswasser kühlt, lässt man gegen Ende desselben die immer auftretende beträchtliche Wärme sich vollständig entwickeln. Die Lösung wird hierbei allmählich gefärbt und nimmt eine gelbbraune Farbe an. Beim Erkalten erscheinen nun zarte, glänzende Kryställchen in der Flüssigkeit, deren vollständige Abscheidung man entweder dadurch herbeiführt, dass man die Lösung an der Luft verdunsten lässt, oder, und das ist vortheilhafter, sie in Wasser einträgt. Hierbei scheidet sich dann nach einiger Zeit das Reaktionsprodukt in gelben Flocken ab. Nach dem Abfiltriren wird es am besten nach vorausgegangener Behandlung mit Thierkohle aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und dann in schönen, schwefelgelben Krystallen vom Schmelzpunkt 153° erhalten.

Die neue Substanz zeigt alle Eigenschaften eines Aldehyds, sie reducirt ammoniakalische Silberlösung und wird von saurem schwefligsaurem Alkali aufgenommen. ausserdem entfärbt ihre Lösung in Chloroform und Aether Brom.

Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

$C_{11}H_9NO_3$	verlangt	Gefunden	
C	65.02	64.92	— pCt.
H	4.43	4.85	— »
N	6.89	—	6.9 »

Es ist mithin wahrscheinlich, wenn auch noch nicht sicher erwiesen, dass die vorliegende Verbindung Orthonitrocinnamylacroleïn ist, dessen Bildung man durch folgende Gleichung ausdrücken könnte:

$$C_6H_4\begin{cases} NO_2 \\ CH{=}CH{-}CHO \end{cases} + CH_3{-}CHO$$

$$= C_6H_4\begin{cases} NO_2 \\ CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CHO \end{cases} + H_2O$$

In Gemeinschaft mit Hrn. Paul Schillow bin ich mit dem eingehenden Studium dieser Verbindung beschäftigt, deren Reduktion

besonders interessante Resultate verspricht. Condensationen des Orthonitrozimmtaldehyds mit Aceton, Brenztraubensäure u. s. w., sollen versucht werden, der Perkin'schen Reaktion ist derselbe schon mit Erfolg unterworfen worden, auch auf den Zimmtaldehyd wird diese Untersuchung ausgedehnt.

München, den 12. August 1884.

---

469. A. Reuter: Zur analytischen Bestimmung der drei Xylole des Steinkohlentheeröls.

(Eingegangen am 14. August.)

Einige Beobachtungen über das Verhalten der drei Xylole gegen Salpetersäure und Schwefelsäure lassen mir die Zulässigkeit einer aproximativen Werthbestimmung des Xylols im Steinkohlentheer, wie sie von Iw. Lewinstein (diese Berichte XVII, 444) angewandt, zweifelhaft erscheinen. Sie mögen hier folgen:

Die Arbeiten von Brückner (diese Berichte IX, 406), Wroblewsky (diese Berichte XII, 1226), Ador und Rilliet (diese Berichte XII, 2300) zeigen, dass man ganz reines Metaxylol durch Behandlung der Xylole mit verdünnter Salpetersäure nicht erhält, auch wenn man, wie die beiden Letztgenannten, durch das gereinigte metaxylolsulfosaure Natron hindurchgegangen. Lewinstein wendet zur Entfernung des Ortho- und Paraxylols aus dem Rohxylol bedeutend stärkere Salpetersäure an. In diesem Falle wird aber das Metaxylol angegriffen. Ich kann eine Salpetersäure von der angegebenen Concentration direkt zur Darstellung der Metatoluylsäure empfehlen. Die Ausbeute ist befriedigend und man umgeht das lästige Arbeiten mit Salpetersäure bei 130—150°, wie es von Brückner und Ador und Rilliet ausgeführt. Aus gereinigtem metaxylolsulfosaurem Natron dargestelltes Metaxylol kocht man mehrere Stunden mit dem gleichen Volumen Salpetersäure (2 Volumen Säure vom specifischen Gewicht 1.4 mit 3 Volumen Wasser verdünnt). Man bläst den unangegriffenen Kohlenwasserstoff im Dampfstrom ab, bis der Kolbenrückstand schwerer als Wasser. Reinigt man nun in bekannter Weise den Kohlenwasserstoff von mitgerissenen Nitroprodukten und Säuren, die freilich schon grösstentheils Metaxylolprodukte sind, so erhält man leicht ein innerhalb eines Grades siedendes Metaxylol. Dies habe ich nun mit Salpetersäure von oben erwähnter Concentration behandelt, das oben stehende Oel im Dampfstrom destillirt, bis der Rückstand schwerer als Wasser, das Uebergegangene wieder mit der ursprünglichen Sal-

petersäure, welche wieder auf die alte Concentration gebracht war, behandelt. Wenige Operationen genügten, 1 kg Metaxylol in eine fast ganz erstarrende Masse zu verwandeln. Soda entzieht derselben eine grosse Menge Säure; das restirende Oel giebt an saures schwefligsaures Natron einen Aldehyd ab. Reducirt giebt es sehr wenig Xylidin neben nicht weiter untersuchtem Oel, das ich für Tolylalkohol halte. Die von Nitroprodukten befreite, ins Kalksalz übergeführte Säure schied sich daraus körnig aus, zeigte den Schmelzpunkt 108°. Da mir Vergleichsobjekte fehlten, war Hr. Prof. Jacobsen so gütig, eine ihm zugesandte Probe der bei 108° schmelzenden Rohsäuren zu untersuchen. Es ist eine durch einmaliges Ueberführen ins Kalksalz auf den Schmelzpunkt 110.5° zu bringende Metatoluylsäure. Isophtalsäure, wie sie von Brückner bei Anwendung von Druck beobachtet, tritt unter den von mir innegehaltenen Bedingungen nicht auf. Hieraus folgt, dass durch sehr verdünnte Salpetersäure die Isomeren aus Metaxylol nicht vollständig entfernt werden, concentrirtere Salpetersäure aber Metaxylol, wenn auch langsamer als die beiden anderen Xylole, angreift. Aehnlich verhält sich in Bezug auf Trennung der Xylole concentrirte Schwefelsäure. Paraxylol wird schon von gewöhnlicher Schwefelsäure, wenn auch bedeutend schwerer als seine Isomeren, angegriffen. Ein Gehalt der Rohxylole an Xylolparaffin erhöht die Widerstandsfähigkeit auch der Isomeren ganz erheblich, trotzdem habe ich Paraxylol kiloweise mit Anwendung gewöhnlicher Schwefelsäure erhalten. Freilich lassen sich die letzten Mengen Paraxylol, immer noch begleitet von geringen Mengen der Isomeren, dem Xylolparaffin nur mit einem grossen Ueberschuss rauchender Schwefelsäure vollständig entziehen.

---

470. Ch. Ris: Ueber das Phenyl-β-naphtacridin.

(Eingegangen am 15. August.)

Wie aus einer vor etlichen Monaten erschienenen kurzen Mittheilung[1]) des Hrn. Dr. Weber und von mir sich ergiebt, waren wir mit dem Studium von Derivaten des β-Dinaphtylamins beschäftigt. Durch veränderte Lebensstellung ist Hr. Dr. Weber veranlasst worden, von der Untersuchung zurückzutreten; ich habe dieselbe fortgesetzt.

Die Abhandlung der HHrn. Claus und Richter[2]) u. a. über das Phenyldi-β-naphtacridin, welche diesen Körper sowohl aus dem Ben-

[1]) Diese Berichte XVII, 197.
[2]) Diese Berichte XVII, 1595.

zoyldi-β-naphtylamin als auch aus Benzoësäure und β-Dinaphtylamin durch Erhitzen mit wasserentziehenden Substanzen dargestellt haben, veranlasst mich, meine Erfahrungen über genanntes Acridin jetzt schon mitzutheilen.

Wird β-Dinaphtylamin mit Benzoylchlorid (im Ueberschuss genommen) erwärmt, so erfolgt bald eine lebhafte Reaktion und ist das Erwärmen ein paar Stunden fortgesetzt worden, bis gar kein Chlorwasserstoff mehr entwich. Die noch geschmolzene, dunkle Reaktionsmasse habe ich in heisses Wasser gegossen, mit Soda ausgekocht, wobei ein schwach gelb gefärbtes Pulver zurückblieb, welches ausgewaschen, getrocknet und schliesslich ein paar Mal aus siedendem Benzol umkrystallisirt wurde.

Ich erhielt in dieser Weise gut ausgebildete, nahezu weisse, harte Nadeln.

Ihre Analyse bestätigte, dass das Benzoyldi-β-naphtylamin,

$$(C_{10}H_7)_2NC_7H_5O,$$

erhalten worden war.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	86.86	86.90 pCt.
Wasserstoff	5.09	5.10 »

Das Benzoyldi-β-naphtylamin löst sich auch in warmem Alkohol und Aether sehr wenig auf, in siedendem Eisessig reichlich; von Benzol wird es in der Kälte spärlich, aber beim Kochen leicht gelöst. Schmelzpunkt gefunden 172°, während Richter 173° angiebt.

Der Uebergang der obigen Benzoylverbindung in das Phenyl-β-naphtacridin findet unschwer und schon beim Kochen mit überschüssigem Benzoylchlorid statt.

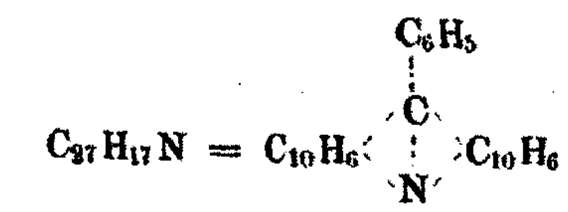
Ich wandte übrigens nicht besonders dargestellte Benzoylverbindung an, sondern erhitzte ohne Weiteres ein Gemenge von β-Dinaphtylamin mit dem dreifachen Gewicht Benzoylchlorid im Oelbad und unter Rückfluss ca. 8 Stunden zum vollen Sieden.

Das noch warme, flüssige Reaktionsprodukt habe ich in warme Sodalösung eingetragen und mit dieser gekocht, wobei es allmählich in eine feste, poröse, gelbe Masse überging, welche ausgewaschen, getrocknet, dann aus vielem kochenden Benzol krystallisirt und umkrystallisirt wurde. Die Krystalle waren feine, nahezu farblose Nadeln; sie schmolzen bei 297° und sublimirten wieder zu Nadeln.

Genau dieselbe Substanz erhielt ich bei der Einwirkung von überschüssig genommenem Chlorzink sowohl auf das Benzoyldi-β-naphtylamin als auch auf ein Gemenge von β-Dinaphtylamin und Benzoësäure. Im ersten Fall wurde auf 240°, im zweiten bis 280° erhitzt, und zwar in jedem Fall mehrstündig, so lange, bis kein Wasser mehr entstand. Die Schmelzen erstarrten beim Erkalten übereinstimmend zu einem

festen, harten, spröden Körper, welcher mit salzsäurehaltigem Wasser, dann mit Weingeist ausgezogen und schliesslich aus Benzol umkrystallisirt wurde. Beiderorts gleiche Krystalle und wie oben Schmelzpunkt immer wieder 297°.

Das Analysenergebniss stimmte auf die Formel:



$$C_{27}H_{17}N = C_{10}H_6 < \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C \\ | \\ N \end{matrix} > C_{10}H_6$$

für ein Phenylnaphtacridin.

	Berechnet	Gefunden	
Kohlenstoff	91.27	90.93	91.39 pCt.
Wasserstoff	4.79	4.92	4.93 »
Stickstoff	3.94	—	3.90 »
	100.00		

Das Phenyl-β-naphtacridin ist in warmem Benzol und Eisessig reichlich, in kaltem Benzol, auch in kochendem Weingeist und Aether nur sehr wenig löslich.

100 Theile absoluter Weingeist lösen bei 18° 0.04, 100 Theile Benzol dagegen 0.29 Theile des Naphtacridins auf.

Der Schmelzpunkt dieses Acridins wird von Claus zu 294°, also um 3° niedriger angegeben, als ich ihn gefunden habe.

Zuletzt erwähne ich noch einige Salze des Phenyl-β-naphtacridins.

Salzsaures Salz, $C_{27}H_{17}N.HCl$.

Die Lösung des Acridins in Benzol scheidet beim Einleiten von Chlorwasserstoff ein gelbliches, krystallinisches Pulver aus. Dasselbe ist mit chlorwasserstoffhaltigem Benzol gewaschen, bei 100° getrocknet und auf seinen Chlorgehalt untersucht worden.

	Berechnet	Gefunden
Chlor	9.07	9.13 pCt.

Durch Wasser wird die salzsaure Verbindung leicht zersetzt.

Platindoppelsalz, $(C_{27}H_{17}N.HCl)_2PtCl_4$.

Dieses Doppelsalz krystallisirt aus einer warmen und Chlorwasserstoff enthaltenden Lösung des Acridins in Eisessig auf Zusatz von Platinchlorid heraus in gelben, glänzenden Blättchen.

Platingehalt der mit Alkohol gewaschenen und bei 100° getrockneten Verbindung.

	Berechnet	Gefunden
Platin	17.37	17.73 pCt.

Schwefelsaures Salz, $C_{27}H_{17}N.(H_2SO_4)_2$.

Vermischt man das Phenyl-β-naphtacridin in warmer Eisessiglösung mit etwas concentrirter Schwefelsäure, so entstehen beim Erkalten lange, zu Büscheln vereinigte, gelbe Krystallnadeln, welche mit etwas Eisessig, dann Alkohol abgewaschen oder auch ohne Weiteres durch wiederholtes Abpressen gereinigt wurden. Sie stellen ein übersaures Sulfat vor, doch wurden stets 2—3 pCt. Schwefelsäure zu wenig gefunden.

Versuche über Oxydationsverhältnisse und Nitroderivate des Phenyl-β-naphtacridins sind noch nicht zum Abschluss gelangt und verzichte ich auf deren Fortsetzung, da das Studium des Naphtacridins von Claus in Aussicht genommen worden ist, hoffe dagegen, dass mir die Untersuchung des β-Dinaphtylamins in anderen Richtungen überlassen bleiben wird.

Universität Zürich, Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

---

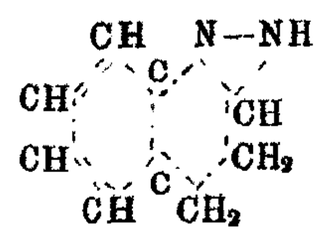
471. Ludwig Knorr: Ueber die Constitution der Chinizinderivate.

(III. Mittheilung.)

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 15. August.)

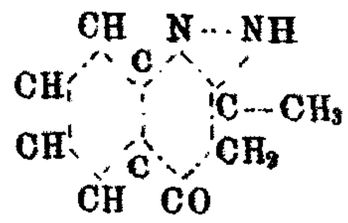
Chinizinderivate nenne ich eine neue Klasse von Verbindungen, welche sich von dem Chinizin, einer hypothetischen Base von der Formel



ableiten. Vor Kurzem[1]) habe ich den ersten Repräsentanten dieser

[1]) Diese Berichte XVII, 546. Durch einen Druckfehler heisst der Titel dieser Abhandlung: »Einwirkung von Acetessigester auf Hydrazinchinizinderivate«. Er muss heissen: »Einwirkung von Acetessigester auf Hydrazine. — Chinizinderivate.«

Körperklasse, das Methyloxychinizin beschrieben und die Formel



als wahrscheinlichsten Ausdruck für seine Constitution gegeben. Ein eingehendes Studium der Eigenschaften des Methyloxychinizins und seiner zahlreichen Derivate hat diese Formel vollkommen bestätigt.

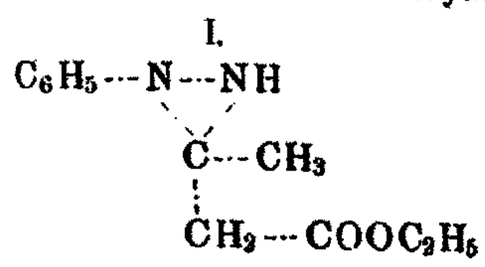
Das Methyloxychinizin entsteht durch Condensation gleicher Moleküle Phenylhydrazin und Acetessigester unter Austritt von Wasser und Alkohol nach der Gleichung:

$$C_6H_5N_2H_3 + C_6H_{10}O_3 = H_2O + C_2H_5OH + C_{10}H_{10}N_2O.$$

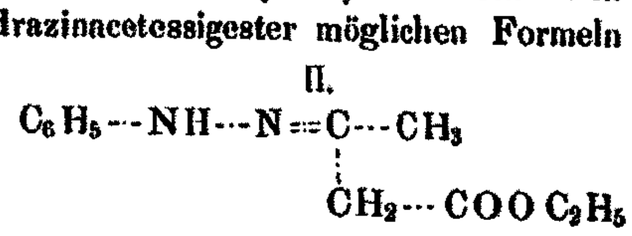
Diese Condensation verläuft in zwei Phasen:

Erst bildet sich schon in der Kälte unter Wasseraustritt der Phenylhydrazinacetessigester; dieser liefert beim Erhitzen auf 100° unter Austritt von Alkohol das Methyloxychinizin. Von den beiden für den Phenylhydrazinacetessigester möglichen Formeln

I.



II.



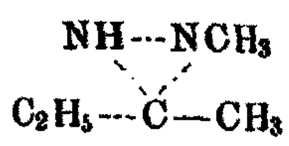
erwies sich die erste als die richtige, da von den beiden Wasserstoffatomen, welche an den zweiten Stickstoff des Hydrazins gebunden sind, eines sich im Methyloxychinizin noch vorfindet.

Dies Wasserstoffatom des Methyloxychinizins kann leicht durch Alkylreste, z. B. Methyl, ersetzt werden.

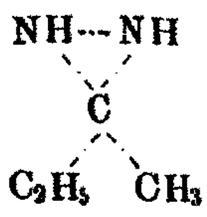
Wird das tertiäre Dimethyloxychinizin mit starker Salzsäure über 200° erhitzt, so wird es völlig zerstört.

Dabei entsteht Anilin und Methylamin (letzteres allerdings in sehr geringer Menge), Methylanilin dagegen konnte nicht nachgewiesen werden.

Bei der Zinkstaubdestillation liefern Dimethyloxychinizin und Methyloxychinizin gleiche Mengen Anilins neben Benzol und leicht flüchtigen Basen, welche höchst wahrscheinlich die Condensationsprodukte von Methylhydrazin und Hydrazin mit Methyläthylketon von den Formeln



und



darstellen.

Methylanilin wurde auch hier aus dem Dimethyloxychinizin nicht erhalten.

Schliesslich liefern die sekundären Hydrazine bei der Condensation mit Acetessigäther nicht die entsprechenden alkylirten Chinizinabkömmlinge, sondern Körper einer andern Klasse, die ich demnächst beschreiben werde.

Durch diese Thatsachen erscheint Formel II für den Phenylhydrazinacetessigester ausgeschlossen.

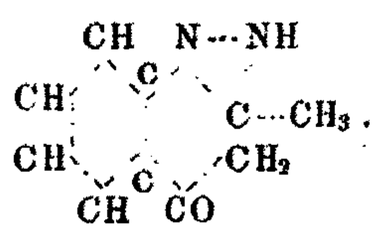
Der Phenylhydrazinacetessigester erleidet, wie erwähnt, beim Erhitzen auf 100° weitere Condensation unter Alkoholaustritt.

Ohne Zweifel tritt dabei die Aethoxygruppe mit einem Wasserstoffatom des Benzolkerns und nicht der benachbarten Methylengruppe als Alkohol aus, da letztere sich im Methyloxychinizin noch intakt vorfindet.

Dies wird durch folgende Thatsache bewiesen.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Methyloxychinizin entsteht dasselbe Isonitrosomethyloxychinizin, das auch direkt durch Condensation von Isonitrosoacetessigester mit Phenylhydrazin gewonnen werden kann.

Für das Methyloxychinizin ergiebt sich demnach unzweifelhaft die Formel:



Im vollen Einklang mit dieser Formel stehen alle Eigenschaften und Reaktionen des Körpers.

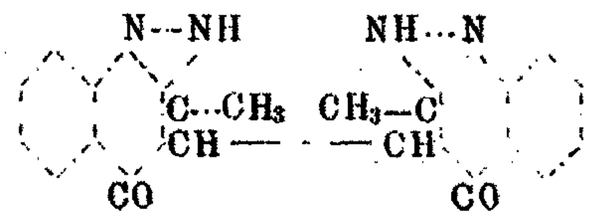
Das Methyloxychinizin ist zugleich Säure und Base. Wird die Imidogruppe durch Alkoholreste substituirt, so verschwinden die sauren Eigenschaften.

Die so gewonnenen Basen haben stark antipyretische Wirkung.

Die Methylengruppe des Acetessigesters hat ihre Fähigkeit, Wasserstoff durch Metall zu ersetzen, verloren, ist aber noch reaktionsfähig gegen salpetrige Säure und condensirt mit Aldehyden und Ketonen.

Auch die Neigung des Acetessigesters zur Kohlenstoffcondensation am Kohlenstoff der Methylengruppe zeigt das Methyloxychinizin noch in hohem Grade.

Wird es mit überschüssigem Phenylhydrazin auf 170°, oder besser zum Sieden erhitzt, so treten 2 Moleküle unter Verlust von 2 Wasserstoffatomen zum Di-Methyloxychinizin von der Formel:

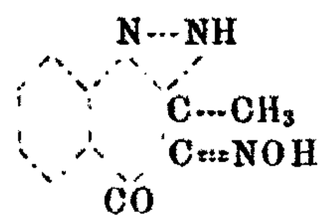


zusammen.

Die Richtigkeit dieser Formel wurde dadurch bewiesen, dass es gelang, denselben Körper bei der Condensation des Diacetbernsteinsäureesters mit Phenylhydrazin zu gewinnen.

Das Di-Methyloxychinizin theilt die Eigenschaften des einfachen Methyloxychinizins, unterscheidet sich jedoch charakteristisch durch sein Verhalten gegen salpetrige Säure.

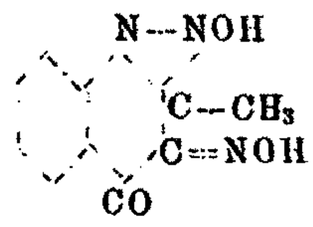
Methyloxychinizin liefert dabei in erster Linie Isonitrosomethyloxychinizin,



Di-Methyloxychinizin geht sofort unter Verlust zweier Wasserstoffatome in einen blauen Farbstoff über, der sich durch Reduktion wieder in Di-Methyloxychinizin überführen lässt. Bei dieser Reaktion treten die beiden Stickstoffe der Imidogruppe in Azobindung, denn die am Stickstoff alkylirten Dichinizine zeigen die Farbstoffbildung nicht.

In gleicher Weise liefern auch die einfachen Chinizinderivate, deren Methylengruppe durch Alkoholreste substituirt ist, unter dem Einfluss der salpetrigen Säure solche Azokörper, deren Entstehung sehr an die leichte Tetrazonbildung der sekundären Hydrazine erinnert.

Eine Ausnahme macht das Isonitrosomethyloxychinizin, welches unter dem Einfluss der salpetrigen Säure ein Sauerstoffatom aufnimmt und dabei ein Produkt liefert, dem wahrscheinlich die Formel



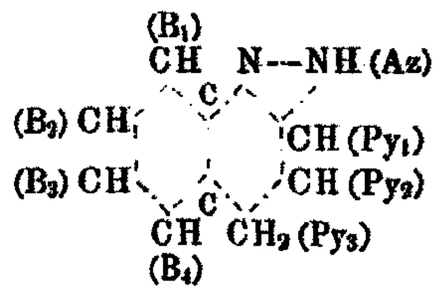
zukommt.

Dieser Körper, sowie das Isonitrosomethyloxychinizin und das Methyloxychinizin gehen leicht unter dem Einfluss der Salpetersäure in das vorher erwähnte Dichinizinblau über.

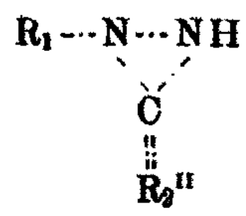
Im Folgenden werde ich kurz eine Reihe von Chinizinderivaten beschreiben, indem ich mir vorbehalte, die eingehende Beschreibung an anderm Orte zu bringen.

Was die Nomenklatur der Chinizinderivate angeht, so werde ich möglichst dem Vorschlage Baeyer's[1]) folgen.

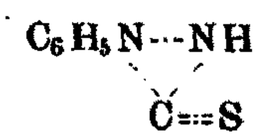
Die Substitution des Chinizins kann sowohl im Benzol- oder Pyridinring, als auch in der Imidogruppe erfolgen. Ich werde die Derivate demnach mit den entsprechenden Symbolen B, Py und Az bezeichnen, entsprechend folgendem Schema:



Das Vorhandensein der eigenthümlichen Atomgruppirung



der Carbizingruppe, welche zuerst im Phenylsulfocarbizin,



von E. Fischer und Besthorn[2]) nachgewiesen wurde, werde ich stets durch die Endung izin ausdrücken.

Demnach nenne ich z. B. das erste Condensationsprodukt von Phenylhydrazin mit Acetessigester, die bisher Phenylhydrazinacetessigester genannte Verbindung in der Folge Phenylizinacetessigester.[3])

---

[1]) Diese Berichte XVII, 960.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 212, 332.

[3]) Ganz consequent wäre die Bezeichnung Phenylizin-β-buttersäureester, indess ist der Name Phenylizinacetessigester wohl vorzuziehen, da er sofort ein Bild von der Entstehung dieses Körpers giebt.

Methylirung des Methyloxychinizins (Antipyrin).

Die Methylirung des Methyloxychinizins habe ich früher schon kurz beschrieben.[1])

Die bei der Methylirung gebildete Base wird aus Toluol oder Aether in schönen, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 113° erhalten.

Sie hat die Zusammensetzung $C_{11}H_{12}N_2O$.

	Gefunden I.	II.	III.	IV.	Berechnet
C	70.03	70.37	69.90	—	70.21 pCt.
H	6.69	6.72	6.63	—	6.38 »
N	—	—	—	15.09	14.89 »

und ist ohne Zweifel das Az-Methyl-Py-1Methyl-3Oxychinizin. Sie ist isomer mit den früher beschriebenen, aus den Tolylhydrazinen gewonnenen Dimethyloxychinizinen [1]) und mit dem aus Methylacetessigester erhaltenen Chinizinderivat. Diese Körper stellen das B-1Methyl-Py-1Methyl-3Oxychinizin, das B-3Methyl-Py-1Methyl-3Oxychinizin und das Py-1.2Dimethyl-3Oxychinizin dar und unterscheiden sich durch ihren sauren Charakter von ihrem hier beschriebenen Isomeren.

Das Az-Methyl-Py-1Methyl-3Oxychinizin zeichnet sich vor allen andern Chinizinderivaten durch die leichte Löslichkeit in Wasser aus.

Dies ist um so auffallender, als das Methyloxychinizin in Wasser fast unlöslich ist.

Es stimmt dies überein mit der Beobachtung, welche bei der Harnsäure und dem Caffeïn gemacht wurde, dass deren Löslichkeit durch Einführung von Methylgruppen bedeutend zunimmt.

Physiologische Wirkung des Dimethyloxychinizins (Antipyrin).

Diese für den praktischen Gebrauch wichtige Eigenschaft der leichten Löslichkeit, der billige Preis und die Auffassung des Körpers als Derivat eines reducirten Chinolins veranlassten mich, denselben auf seine antipyretische Wirkung untersuchen zu lassen.

Auf meine Veranlassung unternahm Hr. Prof. Filehne hier diese Untersuchung und constatirte durch eine Reihe von Versuchen eine kräftige antipyretische Wirkung[2]) des Körpers. Ich sage demselben an dieser Stelle meinen besten Dank für die Bereitwilligkeit, mit welcher er die Ausführung dieser Versuche unternommen hat.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 549.

[2]) Zeitschr. für klinische Medicin, Bd. VII, H. 6.

Die technische Darstellung dieses Körpers habe ich den »Farbwerken vorm. Meister, Lucius & Brüning« in Höchst übertragen, welche denselben seit einiger Zeit unter dem Namen »Antipyrin« in den Handel bringen, nachdem durch eine grosse Anzahl an verschiedenen Kliniken Deutschlands vorgenommener Versuche[1]) die Brauchbarkeit des Mittels bestätigt worden war.

Besondere Vorzüge des Antipyrins vor andern antifebrilen Mitteln sind neben seiner leichten Löslichkeit, welche auch die subcutane Injection erlaubt, das Ausbleiben übler Nebenwirkungen, selbst bei Dosen bis zu 10 g.

Gegen Malaria wirkt Antipyrin nicht.

Besonderes Interesse verdient die physiologische Untersuchung der im Folgenden beschriebenen, aus dem Di-Methyloxychinizin gewonnenen Antipyrine, da dieselben 2 im Pyridinkern verkettete Chinolinmoleküle enthalten, wie sie nach den neueren theoretischen Anschauungen ähnlich im Chinin vorausgesetzt werden. Die Untersuchung dieser Körper hat auf meine Bitte Hr. Prof. Leube in Gemeinschaft mit Hrn. Prof. Rosenthal hier unternommen.

Reaktionen des Antipyrins.

In wässriger Lösung zeigt Antipyrin zwei schöne Reaktionen. Durch Eisenchlorid wird es, wie die meisten Chinizinderivate tiefroth gefärbt, durch salpetrige Säure entsteht in verdünnter Lösung eine blaugrüne Färbung, in concentrirter Lösung die Ausscheidung grüner Krystalle.

Diese Reaktion beruht auf der Bildung einer Isonitrosoverbindung. Die Eisenchloridreaktion ist wahrnehmbar bis zu einer Verdünnung von 1 : 100000; die Reaktion mit salpetriger Säure bis zu einer Verdünnung von 1 : 10000. Antipyrin zeigt alle Reaktionen des Methyloxychinizins, welche die Methylengruppe verändern: es condensirt mit Aldehyden und liefert mit salpetriger Säure eine Isonitrosoverbindung. Concentrirte Salpetersäure verwandelt das Antipyrin in ein schön krystallisirendes Nitroantipyrin.

Isonitrosoantipyrin.

Zu einer sauren Antipyrinlösung wurde die berechnete Menge Nitritlösung gegeben. Sofort nahm die Lösung eine tief smaragdgrüne

---

[1]) Guttmann, Berl. klin. Wochenschrift 1884, No. 20. May, Deutsche med. Wochenschrift 1884, No. 24. Rank, Deutsche med. Wochenschrift 1884, No. 24. Falkenheim, Berl. klin. Wochenschrift 1884, No. 24. May, Berl. klin. Wochenschrift 1884, No. 24. Alexander, Breslauer ärztliche Zeitschrift No. 11 und No. 14. Guttmann, Deutsche med. Wochenschrift No. 31.

Farbe an und nach kurzer Zeit schied sich das Isonitrosoantipyrin in grünen Krystallen ab. Dieselben wurden mit Wasser gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Sie haben die Zusammensetzung: $C_{11}H_{11}N_3O_2$.

	Gefunden	Berechnet
N	19.40	19.35 pCt.

Das Isonitrosoantipyrin ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, löslich in Alkali und Essigsäure, ziemlich löslich in Alkohol, schwerlöslich in Chloroform und Aether.

Auf etwa 200° erhitzt, verpufft es. Ueberschüssige salpetrige Säure ist ohne Einwirkung.

Wird das Isonitrosoantipyrin in essigsaurer Lösung mit Zinkstaub reducirt, so wird die grüne Lösung erst dunkelroth, dann farblos, und enthält jetzt eine Base, welche nach Uebersättigen mit Alkali durch Aether als Oel entzogen wird, das auch in einer Kältemischung nicht erstarrt.

Dasselbe ist sehr empfindlich gegen Oxydation, seine Lösung färbt sich an der Luft roth und wird durch Eisenchlorid oder salpetrige Säure sofort tiefroth gefärbt.

Wegen ihrer schlechten Eigenschaften wurden die Produkte bis bis jetzt nicht analysirt.

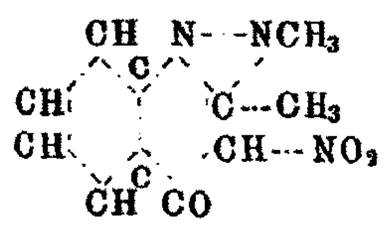
Eine genauere Untersuchung muss zeigen, ob hier vielleicht ein Amidoantipyrin und Oxyantipyrin vorliegt. Die gleichen Produkte entstehen bei der Reduktion des Nitroantipyrins.

Nitroantipyrin.

Antipyrin löst sich in concentrirter, ausgekochter Salpetersäure ohne Veränderung auf. Bei gelindem Erwärmen tritt lebhafte Reaktion ein und die Flüssigkeit nimmt eine blutrothe Farbe an.

Bei Wasserzusatz erstarrt die Reaktionsmasse zu einem Brei feiner, weisser Nadeln, welche mit Wasser gewaschen sofort rein erhalten werden.

Derselbe Körper wird in gleicher Weise aus dem Isonitrosoantipyrin gewonnen. Er hat die Zusammensetzung $C_{11}H_{11}N_3O_3$, ist also das Nitroantipyrin von der Formel:



	Gefunden	Berechnet
C	56.74	56.65 pCt.
H	5.02	4.72 »
N	18.11	18.03 »

Das Nitroantipyrin schmilzt bei 270—80°, ist unlöslich in Wasser und Alkali, schwer löslich in starker Salz- und Salpetersäure und wird daraus durch Wasser unverändert abgeschieden.

Benzylidendiantipyrin.

Antipyrin löst sich in Bittermandelöl ohne Veränderung auf. Wird die Lösung mit concentrirter Salzsäure übergossen, so erstarrt die Masse in kurzer Zeit durch Bildung eines Condensationsproduktes. Der feste Körper ist das salzsaure Salz einer Base.

Aus verdünnter Salzsäure krystallisirt er in langen, seidenweichen, verfilzten Nadeln. Wird die heisse, schwach saure Lösung in verdünnte Natronlauge gegossen, so scheidet sich die Base als rasch erstarrendes Oel ab.

Aus verdünntem Alkohol oder aus Aether krystallisirt dieselbe in schönen, diamantglänzenden Krystallen.

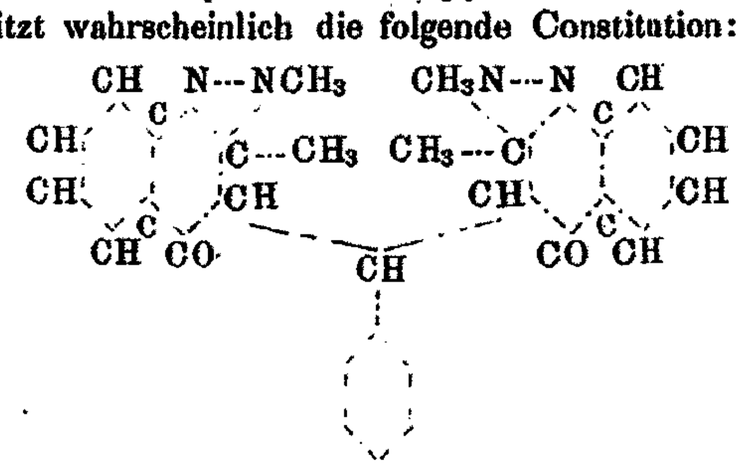
Dieselben zeigen den Schmelzpunkt 201° und haben die Zusammensetzung: $C_{29}H_{28}N_4O_2$.

	Gefunden	Berechnet
C	74.97	75.00 pCt.
H	6.29	6.03 »
N	12.05	12.07 »

Die Substanz ist also entstanden durch Condensation von 2 Molekülen Antipyrin mit einem Molekül Benzaldehyd unter Austritt von einem Molekül Wasser.

Ich nenne sie Benzylidendiantipyrin.

Sie besitzt wahrscheinlich die folgende Constitution:



Dass die Condensation in der Methylengruppe und nicht in dem Py-1 Methyl stattgefunden hat, dafür spricht das indifferente Verhalten des Körpers gegen salpetrige Säure.

Spaltung des Antipyrin durch Salzsäure.

Antipyrin wird durch 30procentige Salzsäure bei 180° noch wenig angegriffen. Bei Temperaturen über 200° wird es unter Bildung schwarzer Schmieren vollständig zerstört. Wird die filtrirte Lösung

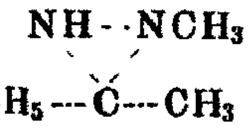
mit Alkali übersättigt und erwärmt, so macht sich der charakteristische Geruch des Methylamins bemerkbar. Zugleich scheidet sich ein Oel ab, das alle charakteristischen Reaktionen des Anilins zeigt. Die Basen wurden mit Wasserdampf übergetrieben. In dem Destillat, das durch Filtration von dem grössten Theil des Anilins befreit wurde, konnte mit Hülfe der Platinsalze Methylamin neben Ammoniak nachgewiesen werden.

Zinkstaubdestillation des Antipyrins.

Bei der Destillation eines Gemenges von Antipyrin mit der zwanzigfachen Menge Zinkstaub wurde ein rothes Oel erhalten, das der fraktionirten Destillation unterworfen wurde. Ein Theil ging bei 80—90°, ein anderer bei 180—185° über. Die Hauptmenge siedet über 300° unter starker Zersetzung. Die Destillation musste daher unterbrochen werden.

Die erste Fraktion enthält Benzol neben einer bei 86—87° siedenden Base von eigenthümlichem Geruch, welche gegen 25 pCt. Stickstoff enthält, also höchst wahrscheinlich das

Methylizin-methyläthylketon von der Formel



$$C_2H_5 - C(NH - NCH_3) - CH_3$$

darstellt. Die Schwierigkeit, die Base durch fraktionirte Destillation vollständig vom Benzol zu trennen, verhinderte bisher ihre Reindarstellung. Eine ähnliche, zwischen 70 und 80° siedende Base wurde bei der Zinkstaubdestillation des Methyloxychinizins erhalten. Ich behalte mir vor über beide Körper demnächst zu berichten.

Die zweite Fraktion besteht aus reinem Anilin, das bei der zweiten Destillation vollständig bei 183° überging.

Der dritte hochsiedende Antheil wurde in Benzol gelöst und ins Pikrat verwandelt. Dies krystallisirt aus viel Wasser in schönen gelben Warzen. Es wurde bis jetzt nicht näher untersucht.

Einwirkung der salpetrigen Säure auf Methyloxychinizin.

Eine saure Lösung des Methyloxychinizins wurde mit der berechneten Menge Nitritlösung versetzt.

Sofort schied sich ein braunes Oel ab, das nach kurzer Zeit, besonders leicht beim Uebergiessen mit Aether zu verfilzten gelben Nädelchen erstarrte.

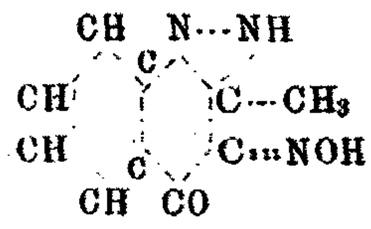
Aus Essigsäure umkrystallisirt, wurde es in schönen orangegelben Nadeln vom Schmelzpunkt 137° und der Zusammensetzung $C_{10}H_9N_3O_2$ erhalten.

	Gefunden	Berechnet
N	20.59	20.61 pCt.

Derselbe Körper vom Schmelzpunkt 157° wurde direkt durch Condensation von Isonitrosoacetessigester mit Phenylhydrazin am besten in Toluollösung bei Wasserbadtemperatur gewonnen.

	Gefunden	Berechnet
N	20.68	20.61 pCt.

Der Körper ist demnach das Isonitrosomethyloxychinizin von der Formel



Das Isonitrosomethyloxychinizin ist schwer löslich in Wasser und Säuren, leicht löslich in heissem Eisessig und Alkohol, ziemlich leicht löslich in Aether. Es ist eine starke Säure und löst sich in Alkali mit gelbrother Farbe.

Durch überschüssiges Alkali wird ein gelbes krystallisirtes Natronsalz gefällt. Schon bei Wasserbadtemperatur sublimirt der Körper etwas, über den Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt er sich. Bei der Oxydation des Isonitrosomethyloxychinizins durch Salpetersäure oder überschüssige salpetrige Säure wurde ein farbloser Körper vom Schmelzpunkt 130° erhalten.

Derselbe wird am besten direkt aus dem Methyloxychinizin dargestellt:

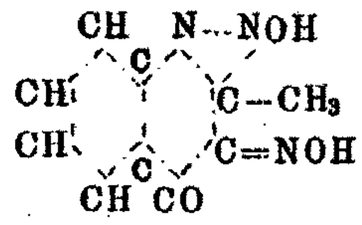
Isonitrosomethyldioxychinizin.

Die alkalische Lösung des Methyloxychinizins wurde mit überschüssigem salpetrigsaurem Natron versetzt und darauf unter Umschütteln in verdünnte Schwefelsäure gegossen. Es scheidet sich das Reaktionsprodukt als schwarzes Oel ab, das durch Aether von der Mutterlauge getrennt wurde.

Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt ein farbloser Körper in Krystallen zurück, der durch Waschen mit wenig Aether und mehrmaliges Umkrystalliren aus Alkohol in glänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 135° gewonnen wurde. Er besitzt nach den Resultaten der Analyse die Zusammensetzung $C_{10}H_9N_3O_3$.

	Gefunden I.	II.	III.	Berechnet
C	55.12	54.76	—	54.75 pCt.
H	4.19	4.16	—	4.11 »
N	—	—	19.20	19.18 »

Demnach ist der Körper wohl als Az-Oxy-Py-1methyl 2 Isonitroso-3oxy-Chinizin von der Formel



aufzufassen.

Er ist unlöslich in Säuren, Alkali löst ihn mit gelber Farbe. Durch Salpetersäure wird er ebenso, wie das Isonitrosomethyloxychinizin leicht in einen blauen Körper umgewandelt, der mit dem im Folgenden beschriebenen Dichinizinblau identisch zu sein scheint.

Einwirkung der Salpetersäure auf Methyloxychinizin.

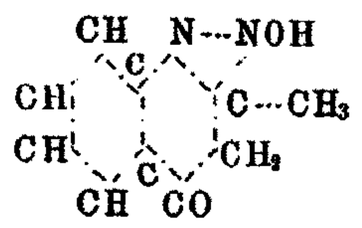
Methyloxychinizin löst sich in ausgekochter starker Salpetersäure ohne Veränderung.

Wird die Lösung nur ganz gelinde erwärmt, so tritt plötzlich lebhafte Reaktion ein, indem sich ein Oel ausscheidet, das durch weitere Oxydation zerstört wird.

Unterbricht man die Reaktion in dem Moment, in welchem das Oel sich bildet, durch Zusatz von viel Wasser und extrahirt das Oxydationsprodukt mit Aether, so erhält man eine farblose ätherische Lösung, welche indess unter dem oxydirenden Einfluss der gelösten Salpetersäure sich sehr bald blau färbt und einen Körper von den Eigenschaften des Dichinizinblau abscheidet.

Das ölige Oxydationsprodukt konnte wegen seiner leichten Oxydirbarkeit nicht gefasst werden, indessen gelingt es leicht, durch Einwirkung der salpetrigen Säure, daraus das vorher beschriebene Isonitrosomethyldioxychinizin zu erhalten.

Es scheint also das Methyldioxychinizin von der Formel



zu sein.

Löst man dasselbe sofort nach seiner Entstehung in Alkali und giesst die prachtvoll carminrothe Lösung nach Zusatz von Natriumnitrit in verdünnte Schwefelsäure, so scheidet sich das Isonitrosomethyldioxychinizin aus, welches auf die oben beschriebene Weise gereinigt im Schmelzpunkt und den Eigenschaften mit dem aus Isonitrosomethyloxychinizin erhaltenen Produkt übereinstimmt.

Einwirkung von Aldehyden und Ketonen auf Methyloxychinizin.

Methyloxychinizin vereinigt sich mit Aldehyden und Ketonen z. B. Brenztraubensäure oder Benzaldehyd unter dem Einfluss der concentrirten Salzsäure zu Condensationsprodukten, die noch nicht näher untersucht sind und deren Beschreibung ich bis zum vollständigen Abschluss dieses Capitels verschiebe.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Methyloxychinizin.

Methyloxychinizin löst sich in Phenylhydrazin leicht auf. Wird die Lösung kurze Zeit zum Sieden erhitzt, so scheidet sich in der Hitze ein Körper in rautenförmigen Krystallen aus, der in fast allen Lösungsmitteln, ausser in Alkali unlöslich ist. Ich habe den Körper in meiner ersten Mittheilung [1]) flüchtig beschrieben. Das damals analysirte Präparat, das sich bei 250—260° bräunte, gab Zahlen, welche annähernd auf die Formel $C_{20}H_{18}N_4O$ stimmten. Ich glaubte daher annehmen zu müssen, dass der Körper durch Condensation zweier Moleküle Methyloxychinizin unter Austritt eines Moleküls Wasser entstanden sei.

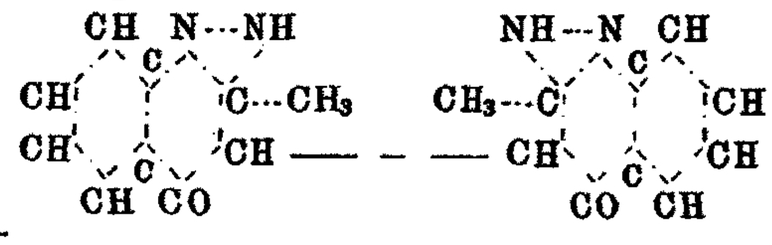
Eine Wiederholung der Analyse mit sorgfältig gereinigter Substanz, sowie die Analysen verschiedener Derivate ergeben, dass dem Körper die Zusammensetzung $C_{20}H_{18}N_4O_2$ zukommt.

Ein mehrmals aus Natronlauge durch Essigsäure gefälltes Produkt, das beim Siedepunkt der Schwefelsäure vollständig unverändert blieb, gab die folgenden Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{18}N_4O$	Berechnet für $C_{20}H_{18}N_4O$
C	69.82	69.36	72.72 pCt.
H	5.40	5.20	5.45 »
N	16.24	16.18	16.97 »

Demnach ist der Körper durch Zusammentritt zweier Moleküle Methyloxychinizin unter Austritt von zwei Wasserstoffatomen entstanden.

Da derselbe Körper, wie ich in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Bülow nachgewiesen habe, bei der Condensation von Diacetbernsteinsäureester mit Phenylhydrazin entsteht, so kommt ihm unzweifelhaft die folgende Constitutionsformel zu:



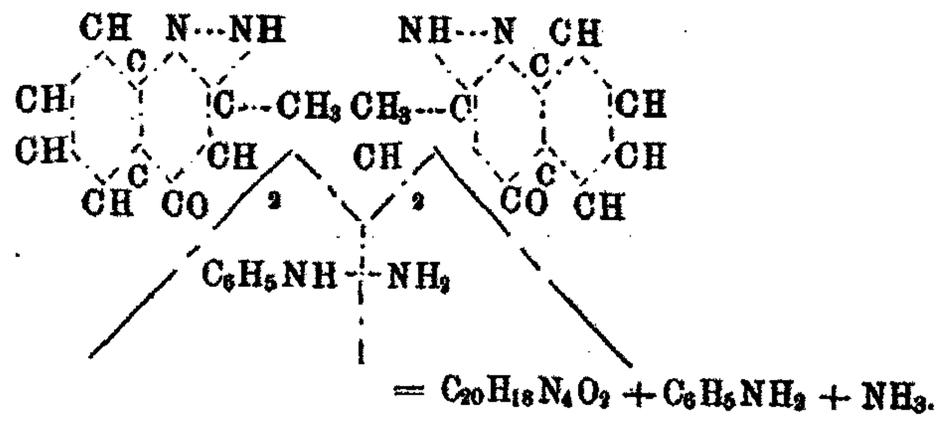
[1]) Diese Berichte XVI, 2599.

Ich nenne ihn

Di-Methyloxychinizin.

Interessant ist die Bildung dieses Körpers insofern, als dabei das Hydrazin trotz seiner stark reducirenden Eigenschaften die Rolle eines Oxydationsmittels spielt.

Da bei der Reaktion Ammoniak und Anilin gebildet wird, so scheint der Vorgang nach folgendem Schema zu verlaufen.



Dafür spricht auch die nahezu quantitative Bildung des Di-Methyloxychinizins beim Erhitzen von 2 Molekülen Acetessigester mit 3 Molekülen Phenylhydrazin.

Eine ähnliche Oxydation durch Phenylhydrazin hat Emil Fischer[1]) bei der Bildung des Phenylglucosazons beobachtet.

Die Bildung von Dichinizinderivaten durch überschüssiges Phenylhydrazin scheint allgemein gültig für alle Chinizinderivate, welche die Methylengruppe unbesetzt haben.

Z. B. liefert β-Naphtyl-Methyloxychinizin mit Hydrazin ein Di-β-Naphtyl-Methyloxychinizin.

	Gefunden	Berechnet für $C_{28}H_{22}N_4O_2$
N	12.45	12.72 pCt.

Das Di-Methyloxychinizin besitzt die meisten Eigenschaften des Methyloxychinizins, ist Säure und Base, seine Salze mit Säuren werden jedoch mit Wasser zersetzt. Aus der alkalischen Lösung wird es durch Kohlensäure gefällt.

Durch Erhitzen mit Jodmethyl und Methylalkohol können 2 Methyl eingeführt werden. Das so gewonnene Diantipyrin zeigt den Schmelzpunkt 250° und die Zusammensetzung: $C_{22}H_{22}N_4O_2$.

	Gefunden	Berechnet
N	14.71	14.97 pCt.

Das entsprechende Aethylprodukt schmilzt zwischen 240—250° und hat die Formel $C_{24}H_{26}N_4O_2$.

	Gefunden	Berechnet
N	13.90	13.93 pCt.

Dieselben Körper erhält man beim Kochen von Halogenalkylen mit der Lösung von Di-Methyloxychinizin in alkoholischem Natron. Die Reindarstellung dieser Diantipyrine geschieht wie beim Antipyrin.

Diese Basen unterscheiden sich vom Antipyrin durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser und durch die Krystallisationsfähigkeit ihrer Salze.

Hydrochlorat und Chloroplatinat (Schmp. 240° unter Zersetzung) vom Diantipyrin z. B. sind schön krystallisirende Körper.

Dichinizinblau.

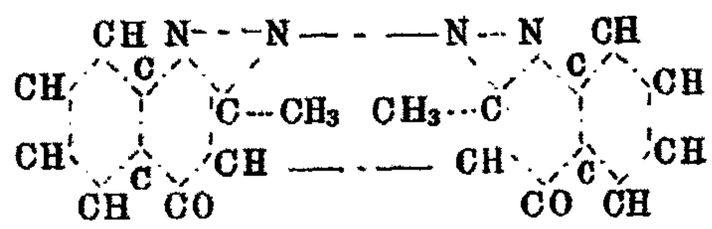
Interessant ist das Verhalten des Di-Methyloxychinizins bei der Oxydation.

Unter dem Einfluss der salpetrigen Säure oder Salpetersäure entsteht daraus glatt ein blauer Körper von der Formel $C_{20}H_{16}N_4O_2$, der also aus dem Di-Methyloxychinizin nach folgender Gleichung entstanden ist.

$$C_{20}H_{18}N_4O_2 + O = H_2O + C_{20}H_{16}N_4O_2$$

Da die Antipyrine diese Reaktion nicht zeigen, so stammen die beiden Wasserstoffatome offenbar von den beiden Imidogruppen her, indem die Stickstoffe in Azobindung treten.

Dem blauen Körper, den ich Dichinizinblau nenne, kommt also folgende Constitutionsformel zu:



Zur Darstellung desselben bewährt sich folgendes Verfahren:

Die alkalische Lösung des Di-Methyloxychinizins wird mit überschüssiger Nitritlösung versetzt und dann in verdünnte Schwefelsäure gegossen. Sofort scheidet sich das Dichinizinblau in blauen Flocken aus.

Dieselben werden mit Wasser gewaschen und zweckmässig zur Trennung von etwas unverändertem Di-Methyloxychinizin in Chloroform aufgenommen.

Nach dem Verdunsten des Chloroforms bleibt das Dichinizinblau in feinen Nädelchen zurück, die mit Aether gewaschen die Zahlen gaben:

	Gefunden	Berechnet
C	69.87	69.77 pCt.
H	4.46	4.65 »
N	16.19	16.28 »

Der Körper ist unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren, verdünntem Alkali, schwerlöslich in Alkohol und Aether.

In Chloroform und conc. Schwefelsäure löst er sich leicht mit prachtvoll indigblauer Farbe.

Die Lösungen zeigen ein ähnliches Spectrum, wie Indigolösungen.

Von starkem Alkali und starker Säure wird das Dichinizinblau beim Kochen unter Veränderung aufgenommen, durch Chlor und heisse Salpetersäure entfärbt.

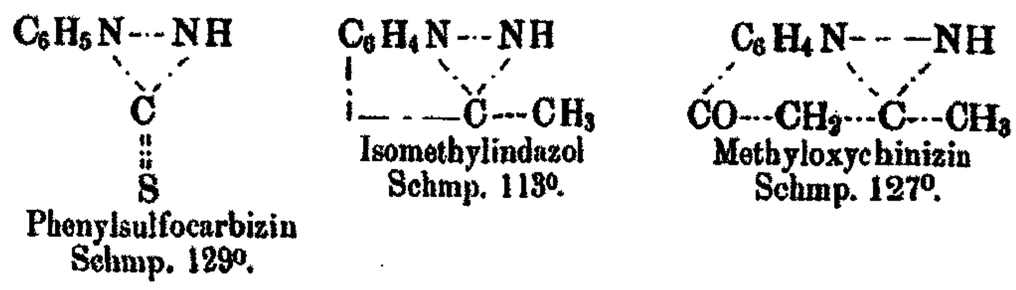
Durch reducirende Mittel, wie Zink und Essigsäure oder Natriumamalgam, wird es zu dem farblosen Dimethyloxychinizin reducirt, das durch Oxydation die Farbe regenerirt.

Das Dichinizinblau besitzt keine Affinität zur Faser.

Wie vorher erwähnt, entsteht das Dichinizinblau auch aus Methyloxychinizin, Isonitrosomethyloxychinizin und Isonitrosomethyldioxychinizin unter dem Einfluss der Salpetersäure.

Die Mannichfaltigkeit der eben beschriebenen Reaktionen erlaubt schon jetzt nach Analogien zwischen den Chinizinderivaten und anderen bekannten Körperklassen zu suchen.

Durch die Carbizingruppe tritt das Methyloxychinizin in nahe Beziehung zum Phenylsulfocarbizin[1]) und zu den von E. Fischer und H. Kuzel[2]) entdeckten Indazolkörpern, deren Constitution von E. Fischer und Tafel[3]) aufgeklärt worden ist



Phenylsulfocarbizin Schmp. 129°. Isomethylindazol Schmp. 113°. Methyloxychinizin Schmp. 127°.

In der That stimmen diese Körper in vielen charakteristischen Eigenschaften überein.

Ich möchte hier kurz auf die Verschiedenheit der Wege aufmerksam machen, welche zur Synthese der beiden letzteren so ähnlich constituirten Körper geführt haben.

Isomethylindazol entsteht durch innere Condensation des Hydrazins vom Orthoamidoacetophenon. Während hier also die in Orthostellung befindliche Seitenketten mit der Stickstoffgruppe condensirt, greift umgekehrt bei der Synthese der Chinizinkörper, die an die Hydrazingruppe gebundene Kette in die Orthostelle des Benzols ein.

Der im Methyloxychinizin enthaltene Chinolinkern, lässt dasselbe als Derivat des Tetrahydrochinolins erscheinen. Damit stimmt die physiologische Wirkung der Körperklasse und die That-

---

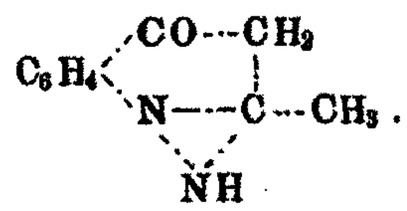
[1]) Ann. Chem. Pharm. 212, 332.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 221, 261.
[3]) J. Tafel, Inauguraldissertation, Erlangen 1884.

sache überein, dass durch eine ganz ähnliche Synthese[1]) aus Anilin und Acetessigester γ-Oxychinaldin gewonnen werden kann.

Indessen lässt sich chemisch kaum irgend eine Beziehung zwischen Methyloxychinizin und Tetrahydrochinolin auffinden.

Dies wird leicht erklärlich, wenn man bedenkt, dass im Methyloxychinizin die meisten charakteristischen Eigenschaften der Methylengruppe des Acetessigesters vollständig erhalten geblieben sind.

Dadurch aber tritt eine auffallende Analogie des Methyloxychinizins mit dem Pseudoindoxyl zu Tage, wie schon der Vergleich der Formeln beider Verbindungen zeigt:

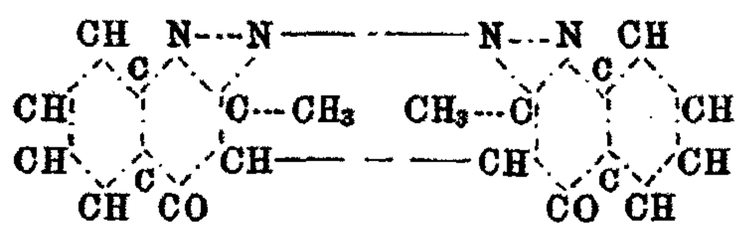


Beide Körper enthalten eine Imidogruppe von saurem Charakter. Die Methylengruppe beider liefert mit salpetriger Säure Isonitrosokörper und condensirt mit Aldehyden.

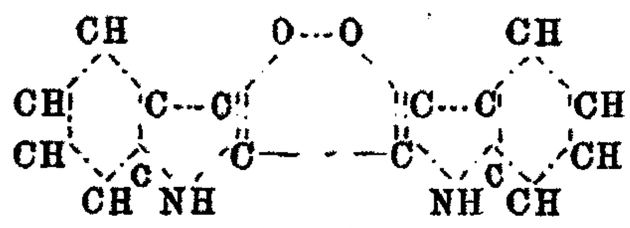
Am auffallendsten jedoch ist die Neigung beider Körper am Kohlenstoff der Methylengruppe zu Doppelmolekülen zu condensiren, welche Neigung zur Bildung blaugefärbter Körper zeigen.

Die Bildung des Dichinizinblau würde allerdings nur mit einer früher[2]) von Baeyer gegebenen Auffassung über die Bildung des Indigo Analogie zeigen.

Jene Auffassung scheint indess bei Berücksichtigung der durch Baeyer nachgewiesenen Imidogruppe, durch die neueren Arbeiten keineswegs vollkommen ausgeschlossen.



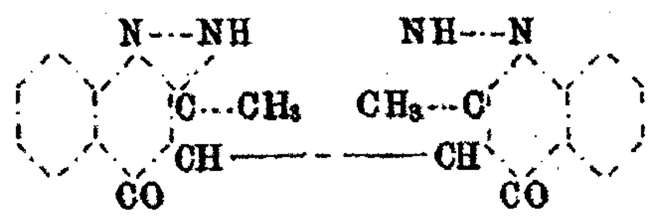
Di - Chinizinblau



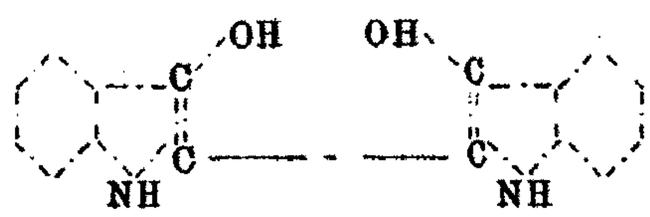
Indigblau

[1]) Diese Berichte XVII, 530.

[2]) Diese Berichte XV, 54.

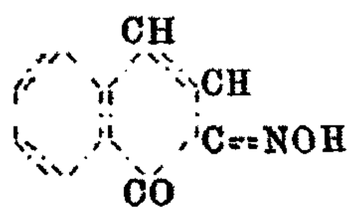


Dichinizin

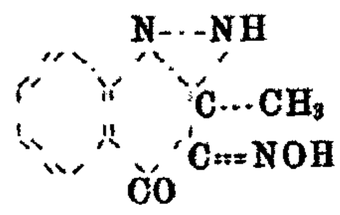


Indigweiss.

Schliesslich möchte ich noch auf die grosse Aehnlichkeit der Eigenschaften des Isonitrosomethyloxychinizin und Isonitrosoantipyrin mit dem Nitrosonaphtol[1]) aufmerksam machen, welches nach den Versuchen von Goldschmidt[2]) mit dem β-Naphtochinonoxim identisch zu sein scheint.



β-Naphtochinonoxim



Isonitrosomethyloxychinizin

---

472. Ludwig Knorr und Albert Blank: Einwirkung substituirter Acetessigester auf Phenylhydrazin.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 15. August.)

Im Anschluss an die vorhergehende Arbeit des einen von uns über Chinizinderivate, haben wir die Condensation einiger substituirter Acetessigester[3]) auf Phenylhydrazin ausgeführt, um die allgemeine Anwendbarkeit der Reaktion zu prüfen.

---

[1]) Diese Berichte VIII, 625.

[2]) Diese Berichte XVII, 215.

[3]) In ähnlicher Weise verläuft auch die Condensation von Phenylhydrazin mit Acetylmalonsäureester und Benzoylacetessigester, über welche ich demnächst ausführlich berichten werde. Knorr.

Methylacetessigester und Phenylhydrazin.

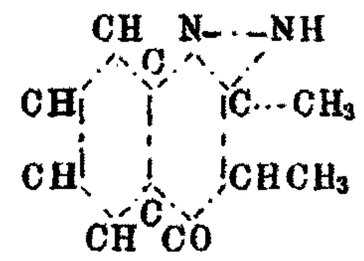
Die Condensation verläuft genau in derselben Weise wie beim Acetessigester. Gleiche Theile der Componenten wurden im Oelbad auf 140° erhitzt, bis die Alkoholentwicklung aufhörte.

Die noch warme Reaktionsmasse wurde unter Umrühren in Aether gegossen, aus welchem sich nach kurzer Zeit das Condensationsprodukt als Krystallpulver abschied.

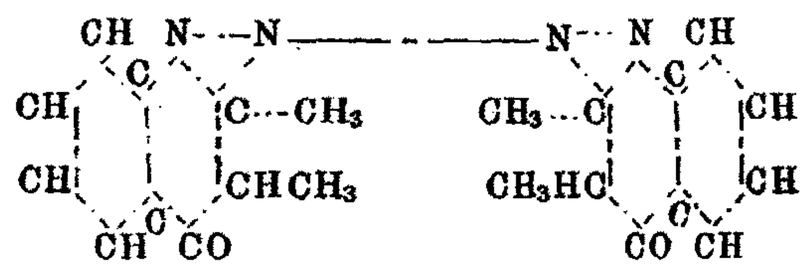
Die mit Aether gewaschene Substanz vom Schmelzpunkt 127—32° wurde direkt analysirt.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{12}N_2O$
C	69.79	70.21 pCt.
H	7.10	6.38 »

Der Körper ist isomer mit Antipyrin und ist das Py-1, 2 Dimethyl-3 Oxy-Chinizin von der Formel:



In seinen Eigenschaften gleicht es dem Methyloxychinizin, ist sowohl Säure als Base und liefert beim Erhitzen mit Jodmethyl und Methylalkohol auf 100° ein Antipyrin vom Schmelzpunkt 84°. Durch Einwirkung von überschüssigem Phenylhydrazin entsteht daraus kein Dichinizin. Durch oxydirende Mittel, z. B. salpetrige Säure geht es unter Verlust von einem Wasserstoffatom in einen indifferenten Körper über, dem die Formel:



zukommen muss, da das betreffende Antipyrin die Reaktion nicht zeigt.

Wir nennen den Körper Azodimethyloxy-Chinizin.

Zur Darstellung dieses Körpers wurde die schwefelsaure Lösung des reinen Dimethyloxychinizins mit Nitritlösung versetzt. Das Azodimethyloxychinizin schied sich sofort als erstarrendes Oel aus und wurde nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig in Gestalt schöner centimeterlanger Prismen vom Schmelzpunkt 164° erhalten.

Die Analyse ergab die Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{22}N_4O_2$
C	70.71	70.59 pCt.
H	6.09	5.89 »

Die Substanz krystallisirt aus heissem Eisessig und Alkohol, ist unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren; aus der Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird sie durch Zusatz von Wasser unverändert abgeschieden.

Sie ist nicht unzersetzt destillirbar.

Aethylacetessigester und Phenylhydrazin.

Zur Darstellung des Py-1Methyl-2Aethyl-3Oxy-Chinizin verfuhren wir ebenso, wie es für die Darstellung des Di-Methyloxy-Chinizin beschrieben wurde.

Aus Aether krystallisirt, schmolz es bei 108° und gab bei der Analyse die Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{14}N_2O$
C	71.12	71.28 pCt.
H	7.23	6.93 »

Es ist leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Benzol, schwieriger in Aether und Ligroine. Aus heissem Wasser krystallisirt es mit einem Krystallwasser in schönen Nadeln. Dieselben geben bei 80° ihr Wasser ab, verwittern langsam über Schwefelsäure und verwandeln sich dabei in ein Oel, das beim Behandeln mit Aether fest wird und dann wasserfreies Aethylmethyloxy-Chinizin darstellt.

Die lufttrockene Substanz gab bei der Analyse die Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{14}N_2O + 1aq.$
C	65.23	65.45 pCt.
H	7.53	7.27 »

Bei 110° bis zum constanten Gewicht erhitzt verlor sie

8.35 pCt. Wasser: berechnet 8.18 pCt.

Das Azomethyläthyloxy-Chinizin wurde in derselben Weise gewonnen, wie es für das Azodimethyloxychinizin beschrieben wurde. Auch in den Eigenschaften stimmen beide Körper völlig überein. Aus Eisessig umkrystallisirt schmilzt das Azomethyläthyloxy-Chinizin bei 160° und hat die Zusammensetzung $C_{24}H_{26}N_4O_2$.

	Gefunden	Berechnet
C	71.56	71.64 pCt.
H	6.66	6.47 »

Acetbernsteinsäureester und Phenylhydrazin.

Phenylhydrazin mit dem doppelten Gewicht Acetbernsteinsäureester gemischt, reagirt sofort unter Erwärmung und Wasserabscheidung. Das Condensationsprodukt erstarrt beim Abkühlen und besitzt aus Ligroin umkrystallisirt den Schmelzpunkt 80° und die Zusammen-

setzung: $C_{16}H_{22}N_2O_4$, ist also Phenylizinacetbernsteinsäureester.

	Gefunden	Berechnet
C	62.72	62.75 pCt.
H	7.44	7.19 »

Beim Erhitzen im Oelbad auf 150° giebt der Ester Alkohol ab, indem sich dabei der Methyloxychinizinessigsäureester (Py-1 Methyl-3 Oxy-Chinizin-Py-2 Essigester) bildet.

Dieser erstarrt beim Eingiessen der Reaktionsmasse in Aether sofort und wird durch Umkrystallisiren aus Ligroïne in Krystallen vom Schmelzpunkt 138° erhalten.

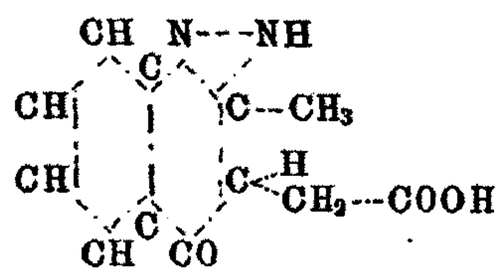
Er hat die Zusammensetzung: $C_{14}H_{16}N_2O_3$.

	Gefunden	Berechnet
C	64.77	64.62 pCt.
H	6.80	6.15 »

Der Ester wurde durch Kochen mit 10procentiger Schwefelsäure verseift. Bei der Neutralisation mit Alkali fiel die Methyloxychinizinessigsäure aus, welche aus Wasser in schönen Nadeln vom Schmelzpunkt 178° erhalten wurde und bei der Analyse die Zusammensetzung: $C_{12}H_{12}N_2O_3$ zeigte.

	Gefunden	Berechnet
C	61.90	62.07 pCt.
H	5.59	5.17 »

Sie ist die Py-1 Methyl-3 Oxy-Chinizin-Py-2 Essigsäure von der Formel:



473. Ludwig Knorr und Carl Bülow: Einwirkung von Succinylobernsteinsäureester auf Phenylhydrazin.

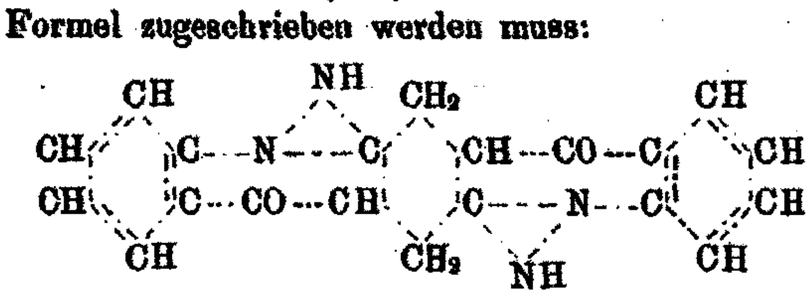
[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 15. August.)

Vor einiger Zeit hat der eine von uns[1]) als Hauptprodukt der Einwirkung von Succinylobernsteinsäureester auf Phenylhydrazin einen gelben Körper von der Zusammensetzung $C_{20}H_{16}N_4O_2$ beschrieben, dessen Bildung durch folgende Gleichung wiedergegeben wird:

$$C_{12}H_{16}O_6 + 2C_6H_8N_2 = 2H_2O + 2C_2H_5OH + C_{20}H_{16}N_4O_2.$$

Seinem ganzen Verhalten nach ist er ein Chinizinderivat, dem auf Grund der für das Methyloxychinizin erwiesenen Constitution die folgende Formel zugeschrieben werden muss:

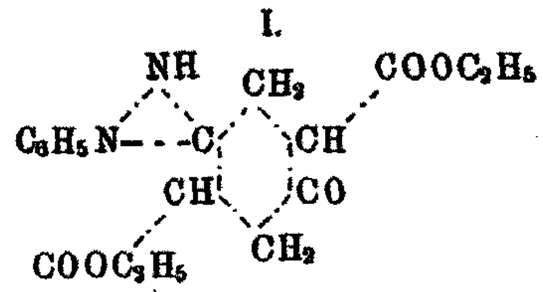


Wir haben die Einwirkung von Succinylobernsteinsäureester auf Phenylhydrazin jetzt einer genaueren Untersuchung unterworfen.

Durch mannichfache Abänderung der Versuchsbedingungen gelang es uns, fast alle Körper zu gewinnen, deren Entstehung bei dieser Condensation die Theorie vorhersehen lässt.

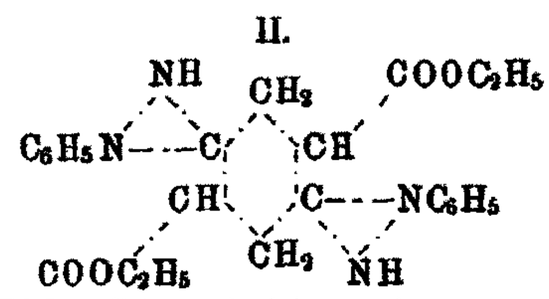
Der Uebersicht halber geben wir erst die Constitutionsformeln der erhaltenen Produkte, denen wir dann die Beschreibung der experimentellen Resultate folgen lassen.

I.



Phenylizinsuccinylobernsteinsäureester.

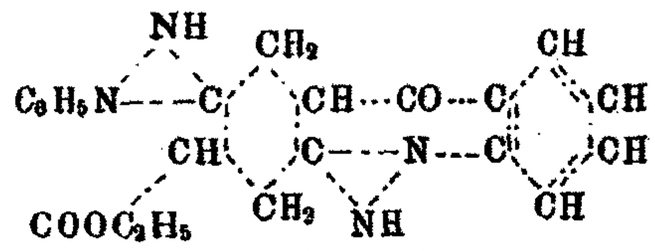
II.



Diphenylizinsuccinylobernsteinsäureester.

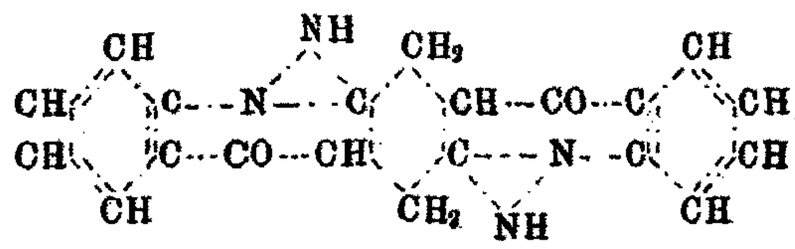
[1]) Knorr, diese Berichte XVII, 546.

III.



Phenylizinchinizinohydrobenzolcarbonsäureester.

IV.



Dichinizinohydrobenzol.

Die Körper III und IV, welche die Oxychinizingruppe enthalten, zeigen auch die charakteristischen Eigenschaften des Methyloxychinizins.

Sie lösen sich in Alkali und starken Säuren, geben mit Halogenalkylen in alkalischer Lösung basische Antipyrine und bei der Oxydation Farbstoffe.

Dagegen sind die einfachen Condensationsprodukte Basen und liefern keine Farbstoffe.

Phenylizinsuccinylobernsteinsäureester.

Bringt man überschüssigen Succinylobernsteinsäureester mit dem nach E. Fischer bereiteten Phenylhydrazinreagens in alkoholischer Lösung zusammen und erwärmt die Reaktionsmasse einige Zeit auf dem Wasserbade, so entsteht neben dem Dichinizinohydrobenzol in geringer Menge der Phenylizinsuccinylobernsteinsäureester als in Wasser unlösliches Oel von basischen Eigenschaften.

Durch wiederholtes Ausfällen aus Alkohol mit Wasser gelang es, den Körper in verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 159—160° zu erhalten. Das mit Wasser gewaschene und bei 100°. getrocknete Produkt ergab Zahlen, welche annähernd auf die Formel des Phenylizinsuccinylobernsteinsäureester stimmen.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{22}O_5N_2$
N	9.03	8.09 pCt.

Diphenylizinsuccinylobernsteinsäureester.

Diese Verbindung entsteht neben dem Phenylizinchinizinohydrobenzolcarbonsäureester und dem Dichinizinohydrobenzol bei mehr-

stündigem Erhitzen von 2 Aequival. Phenylhydrazin mit 1 Aequival. Succinylobernsteinsäureester in Toluol unter Zusatz von etwas Essigsäure.

Durch Auskochen mit Alkali wird es von den anderen Produkten befreit und stellt dann ein gelbes, krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 205—206° dar, das bei der Analyse die auf die Formel $C_{24}H_{28}N_4O_4$ stimmenden Zahlen gab:

	Gefunden	Berechnet
C	65.65	66.07 pCt.
H	6.63	6.42 »

Es ist in Säuren mit prachtvoll carminrother Farbe löslich.

Starke Säuren zerstören es beim Kochen, ohne Hydrazin daraus abzuspalten. Mit salpetriger Säure liefert es keinen Farbstoff. Beim Erhitzen giebt es einen grünen Dampf.

Phenylizinchinizinohydrobenzolcarbonsäureester.

Diese Substanz entsteht neben Diphenylizinsuccinylobernsteinsäureester und Dichinizinohydrobenzol in der vorhin erwähnten Weise und kann von diesen Körpern durch Auskochen mit heissem Toluol getrennt werden. Sie krystallisirt aus Toluol in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 211—212°. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{22}N_4O_3$
N	14.93	14.36 pCt.

Ihre Eigenschaften liegen in der Mitte zwischen denen des Diphenylizinsuccinylobernsteinsäureesters und des Dichinizinohydrobenzols. Sie ist unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Alkali mit gelber, in Säuren mit schwach rosa Farbe. Die saure Lösung oxydirt sich schon durch den Sauerstoff der Luft, rascher durch salpetrige Säure und nimmt dabei eine smaragdgrüne, bei grosser Verdünnung blaue Farbe an, welche rasch durch überschüssige Oxydationsmittel, auch schon durch den Sauerstoff der Luft in Schmutzigbraun umschlägt. Beim Erhitzen giebt die Substanz einen grünen Dampf ab.

Dichinizinohydrobenzol.

Die Analyse dieser Substanz sowie die Beschreibung ihrer charakteristischen Eigenschaften sind von dem einen von uns bereits gegeben; wir haben dieser Beschreibung noch folgendes hinzuzufügen. Um das Dichinizinohydrobenzol zu gewinnen, ist es gleichgültig, ob man die Componenten direkt oder in Lösung bei 100° oder bei höherer Temperatur auf einander einwirken lässt. Das reinste Produkt wurde erhalten bei mehrstündigem Erhitzen von Succinylobernsteinsäureester und Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung. Nach etwa halbstündigem

Kochen beginnt die Ausscheidung des Dichinizinohydrobenzol in Form eines gelben, krystallinischen Pulvers und ist in ungefähr einem Tage beendet. Das so gewonnene Dichinizinohydrobenzol ist frei von den oben beschriebenen Nebenprodukten. Es hat, wie schon früher erwähnt, alle für Chinizinderivate charakteristischen Eigenschaften, löst sich in Alkali und Ammoniak mit purpurrother Farbe, wird daraus durch Säuren, auch Kohlensäure, wieder abgeschieden, löst sich gleichfalls in starken Säuren, aus denen es schon durch Wasser wieder gefällt wird. In den sonstigen üblichen Lösungsmitteln ist es unlöslich. Wie alle Chinizine liefert es Alkylsubstitutionsprodukte, die dem Antipyrin entsprechen, durch Oxydation einen blauen Farbstoff.

Dimethyldichinizinohydrobenzol.

Das Produkt wurde dargestellt durch mehrstündiges Kochen der methylalkoholischen Lösung des neutralen Natriumsalzes vom Dichinizinohydrobenzol mit überschüssigem Jodmethyl. Nach einiger Zeit schied sich die Base in gelblichen Nadeln aus und wurde durch Lösen in Chloroform und Ausfällen mit Aether rein gewonnen.

Die Base löst sich leicht in Säuren, ziemlich leicht in Chloroform und Toluol; in den meisten übrigen Lösungsmitteln ist sie schwer löslich oder unlöslich. Die Lösungen in Chloroform und Toluol zeigen prachtvolle Fluorescenz, die an Uranglas erinnert. Die Substanz hat die Zusammensetzung $C_{22}H_{20}N_4O_2$.

	Gefunden	Berechnet
N	15.08	15.05 pCt.

In gleicher Weise wurde das Diäthyldichinizinobenzol erhalten. Es zeigt die gleichen Eigenschaften wie das eben beschriebene Methylderivat.

Dichinizinohydrobenzolblau.

Reines Dichinizinohydrobenzol wurde in Alkali gelöst, mit Nitritlösung versetzt und schwach angesäuert. Sofort schieden sich blaue Flocken ab, die mit Chloroform ausgezogen, nach dem Abdunsten desselben mit Aether gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wurden. Der blaue Körper hat die Zusammensetzung $C_{20}H_{14}N_4O_2$.

	Gefunden	Berechnet
N	16.19	16.38 pCt.

Seine Bildung entspricht der Gleichung:

$$C_{20}H_{16}N_4O_2 + O = H_2O + C_{20}H_{14}N_4O_2.$$

Da das Dimethyldichinizinohydrobenzol durch salpetrige Säure nicht verändert wird, so verläuft die Bildung dieses Körpers jedenfalls analog der Bildung des Dichinizinblaus.

Beim Erhitzen sublimirt dieser Farbstoff wie Indigo theilweise unzersetzt mit purpurrothem Dampf und Bildung eines blauen Sublimates, welches sich als unverändertes Dichinizinohydrobenzolblau erweist. Derselbe purpurfarbene Dampf und dasselbe Sublimat bildet sich beim Erhitzen des Dichinizinohydrobenzols.

---

474. Ludwig Knorr und Carl Bülow: Einwirkung von Diacetbernsteinsäureester auf Phenylhydrazin.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

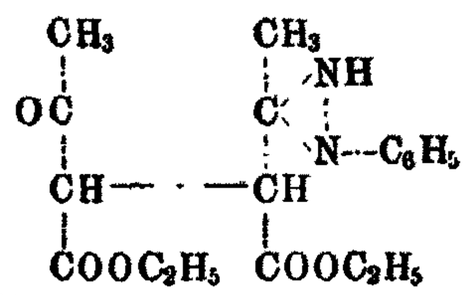
(Eingegangen am 15. August.)

Der Eine von uns hat in diesen Berichten die Vermuthung ausgesprochen, dass der Diacetbernsteinsäureester in ähnlicher Weise, wie Acetessigester, mit Phenylhydrazin condensiren werde.

In der That verlaufen beide Condensationen ganz analog.

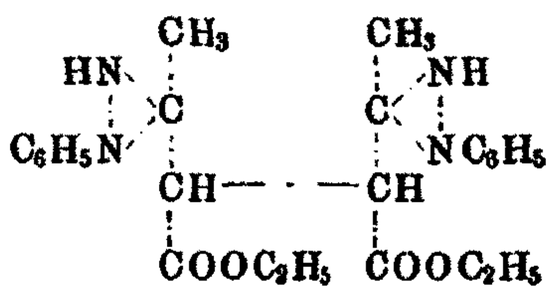
Es gelang uns durch Einwirkung von Diacetbernsteinsäureester auf Phenylhydrazin unter verschiedenen Versuchsbedingungen folgende Körper zu gewinnen:

I.



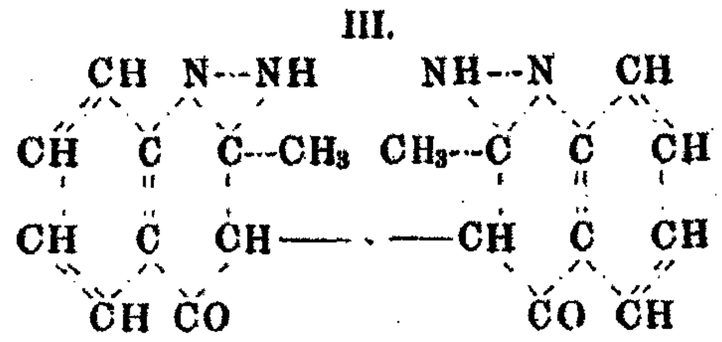
Phenylizindiacetbernsteinsäureester.

II.



Diphenylizindiacetbernsteinsäureester.

III.



Di-Methyloxychinizin.

Am leichtesten erfolgt die Bildung des Diphenylizindiacetbernsteinsäureesters. Er entsteht glatt sowohl in verdünnter, alkoholischer Lösung, als auch beim direkten Zusammenschmelzen der Componenten bei Wasserbadtemperatur. Erhitzt man dagegen im Oelbade auf 180°, so entstehen neben einander Phenylizindiacetbernsteinsäureester und Di-Methyloxychinizin. Letzteres bleibt beim Auskochen der Reaktionsmasse mit Alkohol als krystallinisches Pulver zurück, ersterer kann aus der alkoholischen Mutterlauge durch Fällen mit Wasser als erstarrendes Oel ausgeschieden werden.

Der Diphenylizindiacetbernsteinsäureester lässt sich durch Erhitzen in Toluol auf 180° in Di-Methyloxychinizin verwandeln. Die Ueberführung des Phenylizindiacetbernsteinsäureesters in Diphenylizindiacetbernsteinsäureester gelang uns nicht.

Phenylizindiacetbernsteinsäureester.

Diese Verbindung entsteht, wie erwähnt, beim Erhitzen gleicher Theile von Phenylhydrazin und Diacetbernsteinsäureester im Oelbade auf 180°. Durch Auskochen der Reaktionsmasse mit Alkohol bleibt Di-Methyloxychinizin zurück, Phenylizindiacetbernsteinsäureester geht in Lösung und kann durch Wasser als krystallisirendes Oel ausgefällt werden. Zur Reinigung wurde die ätherische Lösung desselben erst mit Säure, dann mit Alkali ausgeschüttelt, nach dem Verdunsten des Aethers die Substanz mit Alkohol aufgenommen und dann wieder mit Wasser gefällt. Das so gereinigte Oel erstarrte jetzt viel rascher und konnte nun aus Essigsäure oder besser noch aus Ligroïn in grossen, schön ausgebildeten Krystallen erhalten werden. Der reine Körper schmilzt lufttrocken bei 91° und hat die Zusammensetzung $C_{18}H_{24}N_2O_5$.

	Gefunden	Berechnet
N	8.42 und 8.21	8.05 pCt.

Diphenylizindiacetbernsteinsäureester.

5 g Diacetbernsteinsäureester wurden in Alkohol gelöst und zu einer wässrigen Lösung von 8 g salzsaurem Phenylhydrazin und 12 g Natriumacetat hinzugefügt. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade er-

füllte sich die Reaktionsflüssigkeit mit feinen Krystallspiessen, die, mit Alkohol gewaschen und bei 120° getrocknet, die Zusammensetzung des Diphenylizindiacetbernsteinsäureesters zeigten.

	Gefunden	Ber. für $C_{24}H_{30}N_4O_4$
N	12.47	12.78 pCt.

Einfacher gewannen wir diese Verbindung beim Zusammenschmelzen gleicher Theile Phenylhydrazin und Diacetbernsteinsäureester im Wasserbade. Die Reaktionsmasse trübte sich plötzlich durch Wasserausscheidung und erstarrte zu einem Brei von Krystallen, welche, mit Alkohol gewaschen, sich als reiner Diphenylizindiacetbernsteinsäureester erwiesen.

Dieser Ester ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Alkalien und Säuren. Beim Erhitzen mit Toluol auf 180° geht er, wie erwähnt, in das Di-Methyloxychinizin über, welches durch seine Löslichkeit in Alkali leicht von unverändertem Diphenylizindiacetbernsteinsäureester getrennt werden kann.

Di-Methyloxychinizin.

Die Darstellung dieses Körpers wurde bereits bei der Beschreibung des Phenylizindiacetbernsteinsäureesters erwähnt. Zur Reinigung wurde er in Alkali gelöst, mit Essigsäure gefällt und erst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen. Nach dem Trocknen bei 120° stellte er ein stark elektrisches Pulver dar, dessen Schmelzpunkt über dem Siedepunkte der Schwefelsäure liegt, und das die Zusammensetzung des Di-Methyloxychinizins besitzt.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{18}N_4O_2$
C	69.44	69.36 pCt.
H	5.52	5.20 »
N	16.06	16.18 »

Das auf diesem Wege gewonnene Di-Methyloxychinizin ist identisch mit dem Di-Methyloxychinizin, welches der Eine von uns früher durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Methyloxychinizin erhalten hat.

Es liefert nach den Methoden, wie sie der Eine von uns früher[1]) beschrieben hat, durch Alkylirung Diantipyrine, durch Oxydation ein Dichinizinblau, Körper, welche mit den entsprechenden Derivaten des aus Methyloxychinizin erhaltenen Di-Methyloxychinizins identisch sind.

Das durch Methylirung erhaltene Diantipyrin zeigt den Schmelzpunkt 250° und hat die Zusammensetzung $C_{22}H_{22}N_4O_2$.

	Gefunden	Berechnet
N	14.53	14.97 pCt.

[1]) Diese Berichte XVI, 2597.

Die Lösung der Natriumsalze beider Di-Methyloxychinizine liefert mit den Lösungen der meisten Schwermetalle Niederschläge von gleicher Farbe.

Silber-, Quecksilberoxyd- und -oxydul-, Blei-, Nickel-Salze sind weiss, Kupfersalz ist tiefblau, Uransalz braunroth, Kobaltsalz blaugrün. Eisenoxydsalz schwarzbraun und Eisenoxydulsalz stahlblau.

Damit ist die Identität beider Di-Methyloxychinizine sicher erwiesen.

---

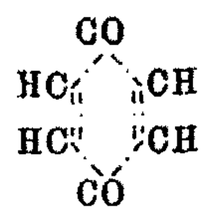
475. Heinrich Goldschmidt und Hans Schmid: Ueber die Nitrosophenole.

(Eingegangen am 15. August.)

[Dritte Mittheilung.]

Um die von dem Einen von uns aufgefundene Bildungsweise der Nitrosophenole[1]), durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Chinone auf ihre Allgemeinheit zu prüfen, haben wir das Thymochinon, Toluchinon und α-Naphtochinon in den Kreis unserer Untersuchung gezogen. Wie der Versuch ergeben hat, verhalten sich diese Chinone genau so wie die früher untersuchten, Benzolchinon und β-Naphtochinon, d. h. sie gehen in die entsprechenden Nitrosophenole über.

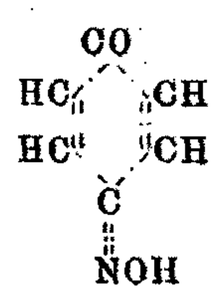
Was nun diese Verbindungen anbetrifft, so haben wir uns für berechtigt gehalten, ihnen in dieser Abhandlung nicht mehr die bisherigen Formeln zu geben, nach denen sie Phenolderivate wären, sondern dieselben als Chinonoxime zu formuliren. Ganz abgesehen davon, dass ja bereits durch die Untersuchungen des Einen von uns[2]) zwei Nitrosonaphtole als Chinonoxime erkannt sind, scheint uns vor Allem die Anschauung maassgebend, die Kekulé in seiner Abhandlung über die Trichlorphenomalsäure[3]) von der Constitution der Chinone entwickelt hat. Kekulé macht es sehr wahrscheinlich, dass, entgegen der bisher am meisten gebrauchten Superoxyd-Formel, das Chinon als ein Diketon von der Constitution:



---

[1]) Diese Berichte XVII, 213. [2]) Diese Berichte XVII, 801.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 223, 247.

aufzufassen sei. Wenn nun aber die Chinone so constituirt sind, so werden sie sich gegen Hydroxylamin nicht anders verhalten, als andere Diketone, d. h. es wird Sauerstoff durch die Oximidogruppe NOH ersetzt werden. Dem Einwirkungsprodukt des Hydroxylamins auf das gewöhnliche Chinon, dem Nitrosophenol, muss dann die Formel:



zukommen. — Wir geben nun die von uns ausgeführten Versuche:

1. Thymochinon.

Wir bereiteten uns das Thymochinon in der Weise, dass wir Thymol der Einwirkung von Natriumalkoholat und Amylnitrit aussetzten. Das entstandene Nitrosothymol wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt, das Zinn durch Zink ausgefällt, und das in der entzinnten Lösung enthaltene salzsaure Amidothymol mit einer Chromsäuremischung zu Thymochinon oxydirt, das aus der Flüssigkeit ausfiel und durch Filtration gewonnen wurde. Die Ausbeute näherte sich der nach der Theorie zu erwartenden. Das Thymochinon verhält sich gegen freies Hydroxylamin genau so, wie das gewöhnliche Chinon; es wird unter stürmischer Gasentwicklung zum entsprechenden Hydrochinon, dem Hydrothymochinon, $C_{10}H_{14}O_2$, reducirt, das an seinem Schmelzpunkte 138° C. (Carstanjen [1]) giebt 139.5° an) erkannt wurde. Salzsaures Hydroxylamin hingegen wirkt auch bei diesem Chinon in anderer Weise, indem es dasselbe in ein Nitrosophenol überführt:

$$C_{10}H_{12}O_2 + H_2NOH, HCl = HCl + H_2O + C_{10}H_{12}\left\{\begin{matrix}O\\NOH\end{matrix}\right.$$

Die Reaktion wird am besten in der Weise ausgeführt, dass man das Thymochinon in der zwanzig- bis dreissigfachen Menge Weingeist löst, die berechnete Menge salzsaures Hydroxylamin, sowie einige Tropfen verdünnter Salzsäure hinzufügt und die Mischung 2 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird ein Theil des Alkohols verjagt und Wasser zugesetzt, wobei sich ein gelblicher Körper abscheidet. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird er in kleinen Nädelchen vom Schmelzpunkt 160° erhalten. Die Analyse stimmte auf die Formel $C_{10}H_{13}NO_2$.

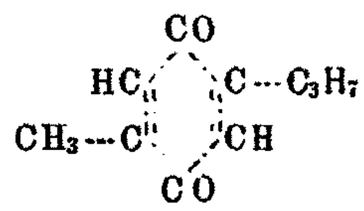
	Gefunden	Berechnet
N	8.08	7.82 pCt.

[1]) Journal für pr. Chemie [2], 3, 54.

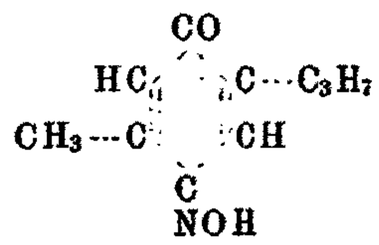
Die Substanz löste sich in Alkalien mit rothgelber Farbe, Säuren fällten sie aus dieser Lösung unverändert aus. Die ammoniakalische Lösung gab beim Versetzen mit Silbernitratlösung einen braunen Niederschlag, der das Silbersalz der Verbindung $C_{10}H_{12}AgNO_2$ darstellte.

	Gefunden	Berechnet
Ag	37.53	37.76 pCt.

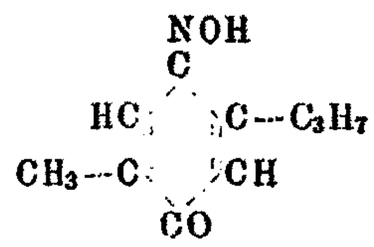
Da die Substanz die Liebermann'sche Nitrosoreaktion gab und auch sonst das Verhalten eines Nitrosophenols zeigte, so konnten wir gestützt auf Schmelzpunkt und Analysenresultate annehmen, dass sich Nitrosothymol gebildet hatte. Indessen schien uns doch noch eine nähere Untersuchung des Körpers nothwendig, denn bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Thymochinon kann nicht allein Nitrosothymol, sondern auch das isomere Nitrosocarvacrol entstehen, dessen Schmelzpunkt (153° C.) dem des Nitrosothymols so nahe liegt, dass eine Verwechslung nicht unmöglich gewesen wäre. Es handelte sich also darum, zu entscheiden, ob das Thymochinon:



in Nitrosothymol oder Nitrosocarvacrol oder in ein Gemenge von beiden übergegangen sei.



Nitrosothymol.



Nitrosocarvacrol.

Zur Entscheidung dieser Frage wurde der Körper mit einer alkalischen Lösung von Ferridcyankalium gekocht. Hierbei resultirte ein Nitrokörper, der aus heissem Wasser umkrystallisirt bei 142° C. schmolz. Der Schmelzpunkt des Nitrothymols wird zu 140° C. angegeben, der des Nitrocarvacrols zu 77—78° C.

Um die Identität unserer Verbindung mit dem Nitrosothymol ganz sicher nachzuweisen, verwandelten wir sie noch in ihr Natriumsalz und liessen auf dieses Benzoylchlorid einwirken. Wir erhielten so einen Körper, dessen Analyse auf die Benzoylverbindung $C_{10}H_{12}\left\{\begin{matrix}NOCOC_6H_5\\O\end{matrix}\right.$ stimmte.

	Gefunden	Berechnet
N	4.58	4.95 pCt.

Der Schmelzpunkt der Verbindung lag bei 110—111°. R. Schiff[1]) giebt für den Benzoyläther des Nitrosothymols den Schmelzpunkt 110° an.

So war also nachgewiesen, dass bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Thymochinon ausschliesslich Nitrosothymol entsteht, dass also nur das der Methylgruppe benachbarte Sauerstoffatom im Thymochinon durch die Isonitrosogruppe ersetzt wird.

Wir haben uns ferner bemüht, das Thymochinon in einen Diisonitrosokörper überzuführen, doch ohne Erfolg. Auch die Darstellung eines Methyläthers des Nitrosothymols wurde versucht, doch gelang dieselbe nicht. Bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Nitrosothymolsilber wurde neben wenig schmierigen Substanzen nur regenerirtes Nitrosothymol erhalten.

2. Toluchinon.

Das Toluchinon stellten wir, ausgehend von Orthokresol, in analoger Weise dar, wie das Thymochinon. Orthokresol wurde durch Amylnitrit in das kürzlich von Nölting und Kohn[2]) beschriebene Nitrosoorthokresol übergeführt, dieses reducirt und das entstandene Amidokresol zu Toluchinon oxydirt. Dieses wurde durch Extraktion mit Aether isolirt. Kocht man eine concentrirte Toluchinonlösung mit salzsaurem Hydroxylamin, so findet Bräunung und Zersetzung statt, und der Mischung lässt sich kein fassbares Produkt entziehen. Es ist daher am besten, das Toluchinon in seinem zweihundertfachen Gewicht Wasser zu lösen, hiezu eine Lösung von salzsaurem Hydroxylamin zuzufügen und 24 Stunden stehen zu lassen. Dann äthert man aus, behandelt die ätherische Lösung mit Thierkohle, engt sie ein und versetzt mit Ligroin. Hierauf scheiden sich fast weisse Nädelchen ab. Diese zersetzen sich zwischen 130 und 140°, lösen sich in Alkalien mit rothbrauner Farbe und zeigen die Liebermann'sche Nitrosoreaktion. Offenbar hatte sich also aus dem Toluchinon ein Nitrosokresol, $C_7H_7NO_2$, gebildet, was auch die Analyse bestätigte.

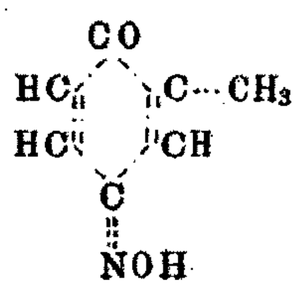
	Gefunden	Berechnet
N	10.26	10.22 pCt.

Es handelte sich nun darum, zu entscheiden, ob das Nitrosoorthokresol oder das Nitrosometakresol entstanden war.

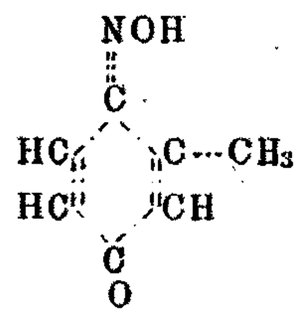
---

[1]) Diese Berichte VIII, 1500.

[2]) Diese Berichte XVII, 370.



Nitrosoorthokresol.



Nitrosometakresol.

Zu diesem Zwecke wurde die Substanz in Eisessig gelöst und concentrirte Salpetersäure zu dieser Lösung hinzugefügt. War Nitrosoorthokresol vorhanden, so musste sich Dinitroorthokresol (F. P. 85—86°) bilden, lag hingegen Nitrosometakresol vor, Trinitrometakresol (F. P. 105—106°). Unser Versuch ergab nun, dass sich bei der Nitrirung einzig und allein Dinitroorthokresol bildete. Alle Krystallisationen des Nitrirungsproduktes zeigten den Schmelzpunkt 85° C., die Stickstoffbestimmung bestätigte die Formel $C_6H_2(CH_3)(NO_2)_2OH$.

	Gefunden	Berechnet
N	13.89	14.14 pCt.

Das Toluchinon geht also durch salzsaures Hydroxylamin in Nitrosoorthokresol über.

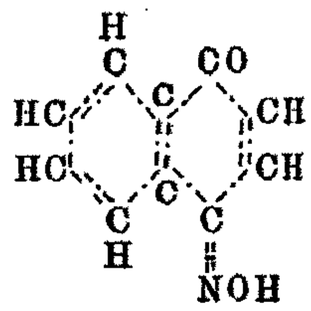
3. α-Naphtochinon.

Wir stellten uns das α-Naphtochinon nach der Angabe von Liebermann[1]) aus dem Azofarbstoff dar, welcher durch die Einwirkung der Diazobenzolsulfosäure auf α-Naphtol erhalten wird. Dieser Farbstoff, Benzolsulfosäureazo-α-naphtol, wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt und das hierbei gebildete α-Amido-α-naphtol mit Chromsäuremischung oxydirt. Das so gewonnene α-Naphtochinon stellte gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 125°C. dar. Durch Kochen einer Lösung des Chinons in der 20fachen Menge Weingeist mit salzsaurem Hydroxylamin und etwas Salzsäure wurde eine Flüssigkeit erhalten, die auf Wasserzusatz einen gelblichen Niederschlag ausschied, der aus wässerigem Alkohol umkrystallisirt wurde. So wurden gelbliche Nädelchen erhalten, die sich bei ca. 190°, ohne vorher zu schmelzen, zersetzten. Die Verbindung löste sich leicht in Alkalien mit gelbbrauner Farbe, Säuren fällten sie aus dieser Lösung unverändert aus. Sie war im Stande, ein rothbraunes Silbersalz zu liefern.

---

[1]) Diese Berichte XIV, 1795.

Der Körper war nichts anderes als α-Nitroso-α-naphtol.



Wir überzeugten uns von der Identität in der Weise, dass wir uns das Nitrosonaphtol auf die gewöhnliche Weise, aus α-Naphtol und salpetriger Säure, darstellten und die Eigenschaften des so erhaltenen Körpers mit denen des Hydroxylaminderivates verglichen. Es zeigte sich vollständige Gleichheit der Reaktionen.

Der Schmelzpunkt des α-Nitroso-α-naphtols findet sich gewöhnlich zu 175° angegeben. Wir haben aber gefunden, dass ein ganz reines Präparat, sei es nun auf die eine oder die andere Weise bereitet, sich bei ca. 190° ohne vorhergehende Schmelzung zersetzt.

Eine Stickstoffbestimmung des aus Hydroxylamin und α-Naphtochinon bereiteten Körpers stimmte auf die Formel $C_{10}H_7NO_2$.

	Gefunden	Berechnet
N	8.19	8.09 pCt.

Es gelang uns nicht, das zweite Sauerstoffatom im α-Naphtochinon durch die Isonitrosogruppe zu ersetzen. Versuche, einen Methyläther des α-Nitroso-α-naphtols zu erhalten, führten bis jetzt zu keinem Resultat.

Diese Versuche zeigen, dass die Bildungsweise der Nitrosophenole aus den Chinonen durch Einwirkung des salzsauren Hydroxylamins eine ganz allgemeine ist. In allen Chinonen lässt sich ein Sauerstoffatom durch die Oximidogruppe ersetzen. Beide Sauerstoffatome hingegen können nur in jenen Chinonen durch Oximidogruppen ersetzt werden, in welchen die beiden Carbonylgruppen sich in der Orthostellung befinden, wie im Phenanthrenchinon, im β-Naphtochinon. Dies steht in Uebereinstimmung mit der zuerst von Ceresole[1]) veröffentlichten Regel, dass nur jene Diketone, in denen sich die beiden Carbonylgruppen in benachbarter Stellung befinden, gegen zwei Moleküle Hydroxylamin zu reagiren im Stande sind.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

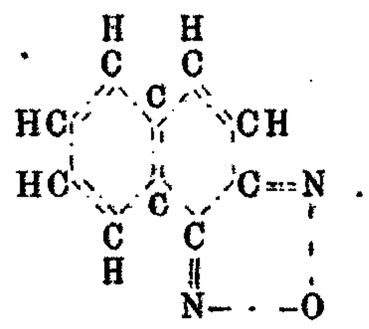
---

[1]) Diese Berichte XVII, 813.

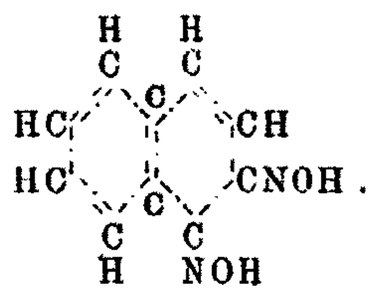
476. Heinrich Goldschmidt und Hans Schmid: Zur Kenntniss der Orthonitrosonaphtole.

(Eingegangen am 15. August.)

Der Eine von uns hat gezeigt[1]), dass die beiden Orthonitrosonaphtole, das β-Nitroso-α-naphtol und das α-Nitroso-β-naphtol, beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin auf 150° in eine Verbindung von der Formel $C_{10}H_6N_2O$ übergehen, einen Körper, dem das folgende Constitutionsschema zukommen muss:



Diese Substanz ist aufzufassen als das Anhydrid eines Diisonitrosonaphtalindihydrürs, eines Körpers, der sich vom Naphtalindihydrür, $C_{10}H_{10}$, ableitet durch Ersetzung von vier Wasserstoffatome durch zwei Isonitrosogruppen NOH. Diese Verbindung hätte dann folgende Constitutionsformel:



Es ist uns nun gelungen, diese Verbindung darzustellen. Wir gingen hierbei aus vom α-Nitroso-β-naphtol, das man in beliebigen Quantitäten aus β-Naphtol durch die Einwirkung von Amylnitrit erhalten kann. Das Nitrosonaphtol wurde in möglichst wenig heissem Methylalkohol gelöst, und diese Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin im anderthalbfachen Gewicht des angewandten Nitrosonaphtols, sowie mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt. Diese Mischung wurde dann einige Tage lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dieser Zeit wurde die Lösung in Wasser gegossen, wobei sich ein hellgelber Körper abschied. Dieser wurde abfiltrirt, gewaschen und in sehr verdünnter Natronlauge gelöst. Hierbei scheiden sich geringe Mengen des schon beschriebenen Anhydrids, $C_{10}H_6N_2O$, ab. Die fil-

[1]) Diese Berichte XVII, 213, 801.

trirte Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure gefällt und der abgeschiedene gelbe Körper mit viel Wasser ausgekocht. Aus der wässerigen Lösung schieden sich beim Erkalten gelbe Nädelchen ab, die zum Zweck vollständiger Reinigung in heissem Benzol gelöst und durch Zusatz von Ligroïn aus dieser Lösung ausgefällt wurden. So gereinigt, schmolzen sie bei 149° C., doch trat schon bei 140° eine starke Bräunung ein. Die Analyse bewies die Formel $C_{10}H_8N_2O_2$.

	Gefunden		Berechnet
C	63.59	—	63.83 pCt.
H	4.74	—	4.25 »
N	14.39	14.35	14.89 »

Nach seiner Bildungsweise aus dem α-Nitroso-β-naphtol, das ja, wie früher gezeigt wurde, als ein β-Naphtochinon-α-oxim aufzufassen ist, kann der Körper nichts anderes sein, als das Diisonitrosonaphtalindihydrür.

Dieses ist in Alkalien mit rothgelber Farbe löslich und liefert ein rothes Natriumsalz, das am besten durch Versetzen der ätherischen Lösung der Verbindung mit Natriumalkoholat erhalten wird. Auch ein schön orangerothes Silbersalz wurde erhalten. Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper mit dunkelrother Farbe, Wasser fällt ihn aus dieser Lösung unverändert wieder aus. Eigenthümlich ist seine grosse Tendenz, in das Anhydrid $C_{10}H_6N_2O$ überzugehen. Acetylchlorid bewirkt sofort diese Umwandlung, die auch beim Erwärmen der schwefelsauren Lösung erfolgt. Am raschesten aber geht die Anhydridbildung in alkalischer Lösung vor sich. Man braucht die Lösung der Substanz in Natronlauge oder Ammoniak nur zu erwärmen, um sofort die Abscheidung eines Oels zu bemerken, das beim Erkalten zu den charakteristischen Nadeln des Anhydrids erstarrt. Selbst in der Kälte scheiden alkalische Lösungen beim Stehenlassen das Anhydrid aus.

Es war zu erwarten, dass ebenso, wie die beiden Orthonitrosonaphtole ein und dasselbe Anhydrid, $C_{10}H_6N_2O$, geben, aus beiden auch ein und dasselbe Diisonitrosonaphtalindihydrür zu gewinnen wäre. Dies ist auch wirklich der Fall. β-Nitroso-α-naphtol, aus β-Naphtochinon und Hydroxylamin dargestellt, wurde in ganz gleicher Weise behandelt, wie dies oben bei der Darstellung des Diisonitrosonaphtalindihydrürs angegeben ist. Hierbei resultirte eine Verbindung, die dessen Schmelzpunkt und chemische Eigenschaften besass. Eine Stickstoffbestimmung bewies die Formel $C_{10}H_8N_2O_2$.

	Gefunden	Berechnet
N	14.86	14.89 pCt.

In der Beobachtung, dass beide Orthonitrosonaphtole ein und dieselbe Diisonitrosoverbindung liefern, liegt abermals ein Beweis dafür, dass diese Körper als Naphtochinonoxime zu betrachten sind.

Wir haben auch das Verhalten der beiden Orthonitrosonaphtole gegen alkalische Hydroxylaminlösung untersucht. Während diese beiden Verbindungen sonst ein gleichartiges Verhalten zeigen, verhalten sie sich gegen dieses Reagens durchaus verschiedenartig.

Die grüne Natriumverbindung des α-Nitroso-β-naphtols wurde in Wasser gelöst, mit einer alkalisch gemachten Lösung von salzsaurem Hydroxylamin versetzt und einige Stunden unter Rückfluss gekocht. Hierbei fand eine Gasentwickelung statt, die Flüssigkeit färbte sich dunkel und nach Beendigung der Reaktion fand sich am Boden des Gefässes eine compakte, zusammengeschmolzene Masse, die nichts anderes war als das Anhydrid, $C_{10}H_6N_2O$. Wir erhielten aus 5 g des Natriumsalzes 3 g rohes Anhydrid. Dieses wurde mit Ligroïn gekocht, und beim Erkalten der Ligroinlösung schieden sich die charakteristischen, langen Nadeln vom Schmelzpunkt 78° C. aus. Der Analyse unterworfen, gaben sie auf $C_{10}H_6N_2O$ stimmende Zahlen.

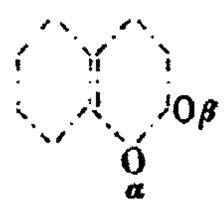
	Gefunden	Berechnet
N	16.23	16.47 pCt.

Der Körper $C_{10}H_6N_2O$ war das Hauptprodukt der Reaktion. Die anderen hierbei entstandenen Substanzen konnten nicht isolirt werden. Vielleicht war ein Theil des Nitrosonaphtols zu β-Naphtohydrochinon reducirt worden, wie ja auch Nitrosophenol nach den Angaben von Heppe[1]) durch alkalische Hydroxylaminlösungen zu Hydrochinon umgewandelt werden soll.

Das β-Nitroso-α-naphtol, in ähnlicher Weise behandelt wie sein Isomeres, gab nur geringe Spuren des Körpers $C_{10}H_6N_2O$. Aus der dunkel gefärbten Flüssigkeit liess sich keine fassbare Substanz isoliren. Einige Reaktionen machen die Anwesenheit eines Amidonaphtols wahrscheinlich.

Zur Erklärung dieses verschiedenartigen Verhaltens der beiden Orthonitrosonaphtole dürfte vielleicht folgende Betrachtung genügen:

Von den beiden Sauerstoffatomen des β-Naphtochinons



zeigt das in der β-Stellung befindliche eine grössere Tendenz gegen die Isonitrosogruppe ausgetauscht zu werden als das andere. Beweis hierfür ist, dass bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf β-Naphtochinon nur das β-Nitroso-a-naphtol, $C_{10}H_6\left\{\begin{matrix}O & \alpha \\ NOH & \beta\end{matrix}\right.$, entsteht, und nicht

[1]) Diese Berichte X, 1654.

die isomere Verbindung $C_{10}H_6\begin{cases}O & \beta\\ NOH & \alpha\end{cases}$. Letztere enthält nun noch das β-Sauerstoffatom, bei der Einwirkung der alkalischen Hydroxylaminlösung wird dieses sofort, ehe noch eine Reduktionswirkung in erheblichem Maasse eintreten kann, durch die NOH-Gruppe ersetzt werden, so dass Diisonitrosonaphtalindihydrür gebildet wird, das aber bei Gegenwart von Alkali sofort Wasser abspaltet und in das Anhydrid übergeht.

$$C_{10}H_6\begin{cases}O & \beta\\ NOH & \alpha\end{cases} + H_2NOH = C_{10}H_6\begin{cases}NOH\\ NOH\end{cases},$$

$$C_{10}H_6\begin{cases}NOH\\ NOH\end{cases} = H_2O + C_{10}H_6\begin{cases}N\\ N\end{cases}\!\!>O.$$

Im β-Nitroso-α-naphtol hingegen ist nur noch das minder reaktionsfähige α-Sauerstoffatom vorhanden. Bevor dieses durch NOH ersetzt werden kann, hat das freie Hydroxylamin seine reducirende Wirkung schon ausgeübt, und daher erklärt sich die äusserst geringe Ausbeute an Anhydrid.

Die Untersuchung der Diisonitrosoverbindungen des Naphtalins wird fortgesetzt. Namentlich gedenken wir im nächsten Wintersemester Reduktions- und Oxydationsversuche in Angriff zu nehmen.

Zürich. Laboratorium des Prof. V. Meyer.

---

477. Heinrich Goldschmidt und Robert Zürrer: Zur Kenntniss des Camphers.

(Eingegangen am 15. August.)

[Erste Mittheilung.]

Hr. Dr. E. Nägeli hat in der letzten Zeit im hiesigen Laboratorium Untersuchungen über Campher[1]) ausgeführt, deren Hauptergebnisse die folgenden waren:

Campher wird durch Hydroxylamin in eine Verbindung, $C_{10}H_{17}NO$, das Camphoroxim, übergeführt.

Camphoroxim geht durch die Einwirkung von Acetylchlorid in ein destillirbares, öliges Anhydrid, $C_{10}H_{15}N$, über.

Dieses Anhydrid liefert beim Erwärmen mit alkoholischem Kali ein Isomeres des Camphoroxims, das Isocamphoroxim.

---

[1]) Diese Berichte XVI, 494, 2981; XVII, 805.

Von Hrn. Prof. V. Meyer beauftragt, diese Arbeiten weiter fort zu führen, sind wir zunächst an eine Untersuchung des Anhydrids, $C_{10}H_{15}N$, gegangen. Um zu sehen, ob sich diese Verbindung den Nitrilen analog verhält, liessen wir zuerst Hydroxylamin auf dieselbe einwirken. Bekanntlich hat Tiemann[1]) gezeigt, dass sich an ein Molekül eines Nitrils die Elemente eines Hydroxylaminmoleküls addiren können, wobei die sogenannten Amidoxime entstehen. Ganz analog verhält sich der Körper $C_{10}H_{15}N$. Derselbe wurde in Weingeist gelöst und mit freiem Hydroxylamin mehrere Tage auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurde die Lösung in Wasser gegossen und Salzsäure hinzugefügt. Die Salzsäure löste alles, was sich ausgeschieden hatte, bis auf einige Tropfen von unangegriffenem Anhydrid, das durch Ausäthern entfernt wurde. Nun wurde mit Ammoniak übersättigt und Kohlensäure eingeleitet. Es schieden sich aus der Flüssigkeit weisse Blättchen aus, die aus wässerigem Weingeist umkrystallisirt den Schmelzpunkt 101° C. besassen. Die neue Verbindung löste sich sowohl in Säuren, als auch in Alkalien. Die Analyse zeigte, dass sich wirklich ein Molekül Hydroxylamin angelagert hatte, also ein den Amidoximen analoger Körper, $C_{10}H_{18}N_2O$, entstanden war.

	Gefunden	Berechnet
C	65.75	65.93 pCt.
H	10.82	9.89 »
N	15.35	15.38 »

Dieser Reaktion nach schien es wahrscheinlich, dass der Körper $C_{10}H_{15}N$ ein Nitril sei, wenn es schon Nägeli nicht geglückt war, denselben durch Verseifung in eine Säure überzuführen. Diese Ueberführung ist uns indessen auch gelungen und zwar indem wir das Anhydrid längere Zeit mit alkoholischem Kali kochten. Hierbei trat nach einiger Zeit deutlich Ammoniakentwicklung auf, und wenn dann so lange erhitzt wurde, bis der Ammoniakgeruch wieder verschwunden war, fiel beim Verdünnen der Reaktionsmasse mit Wasser kein Isocamphoroxim aus, sondern es entstand eine klare Lösung. Beim Ansäuern derselben schied sich ein gelbes Oel ab, das mit Aether aufgenommen wurde. Die ätherische Lösung wurde getrocknet, der Aether verjagt und der Rückstand der Destillation unterworfen. Die ganze Masse ging zwischen 254 und 255° C. über. Das Destillat war vollständig farblos, besass einen eigenthümlichen Geruch, war unlöslich in Wasser und zeigte vollkommen den Charakter einer Säure. Die Formel derselben musste nach der Bildung aus der Verbindung $C_{10}H_{15}N$ jedenfalls $C_{10}H_{16}O_2$ sein:

$$C_{10}H_{15}N + 2H_2O = NH_3 + C_{10}H_{16}O_2.$$

[1]) Diese Berichte XVII, 126, 1685.

Eine Säure von der Formel $C_{10}H_{16}O_2$ ist bereits bekannt. Es ist die Camphinsäure, die Montgolfier[1]) durch Durchleiten von Luft durch eine Lösung von Natriumcampher in Xylol erhalten haben will. Mit dieser Verbindung, die als eine zähe Masse beschrieben wird, kann unsere Säure nicht identisch sein. Wir wollen dieselbe als Campholensäure bezeichnen. Von ihrer Zusammensetzung haben wir uns durch einige Analysen überzeugt.

	Gefunden I.	II.	III.	Berechnet
C	70.78	70.82	70.72	71.43 pCt.
H	10.29	9.77	9.57	9.53 »

Wir haben von der Campholensäure auch einige Salze dargestellt, die aber noch nicht analysirt sind. Wir beabsichtigen, diese Verbindung eingehend zu untersuchen und hoffen durch sie Aufschluss über die Constitution des Camphers zu erhalten.

Das Anhydrid des Camphoroxims ist als das Nitril der Campholensäure aufzufassen, wie aus deren Entstehung hervorgeht. Damit ist aber auch die Stellung des Isocamphoroxims zu diesen beiden Verbindungen aufgeklärt. Das Isocamphoroxim ist nichts anderes als das Amid der Campholensäure. Bei der Einwirkung des alkoholischen Kalis auf das Nitril geht dasselbe erst unter Wasseraufnahme in das Amid über, und dieses liefert dann mit einem zweiten Wassermolekül reagirend unter Ammoniakabspaltung die Säure.

$$\underset{\text{Anhydrid.}}{C_9H_{15}CN} + H_2O = \underset{\text{Isocamphoroxim.}}{C_9H_{15}CONH_2}.$$

$$\underset{\text{Isocamphoroxim.}}{C_9H_5CONH_2} + H_2O = NH_3 + \underset{\text{Campholensäure.}}{C_9H_{15}COOH}.$$

Die Richtigkeit dieser Auffassung haben wir in der Weise vollständig bewiesen, dass wir durch Erhitzen des campholensauren Ammoniums zum Isocamphoroxim gelangten.

$$C_9H_{15}COONH_4 = H_2O + C_9H_{15}CONH_2.$$

In Campholensäure wurde so lange Ammoniakgas geleitet, bis sie zu einer weissen, festen Masse, dem Ammoniumsalze, erstarrt war. Dieses wurde im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden lang auf 250° C. erhitzt. Nach dieser Zeit war das Rohr mit einer fast weissen, in Wasser unlöslichen Masse erfüllt, die aus Alkohol in den für das Isocamphoroxim charakteristischen, glänzenden Blättchen krystallisirte. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 124° C. (Nägeli giebt für Isocamphoroxim den Schmelzpunkt 125° an.) Eine Stickstoffbestimmung bestätigte das Vorliegen einer Verbindung $C_{10}H_{17}NO$.

	Gefunden	Berechnet
N	8.28	8.38 pCt.

[1]) Annales de chimie [5] 14, 70.

Das Isocamphoroxim liess sich durch Wasserentziehung in das Anhydrid des Camphoroxims überführen, also ein Beweis dafür, dass es zu diesem Körper im Verhältniss des Amides zum Nitril steht. Der Versuch wurde in der Weise ausgeführt, dass das Isocamphoroxim, welches nach dem Verfahren von Nägeli dargestellt war, mit Phosphorpentasulfid destillirt wurde. Hierbei resultirte eine braune Flüssigkeit, die mit Natronlauge und Wasser gewaschen und sodann getrocknet wurde. Die Hauptmasse derselben destillirte bei 216° C., also dem Siedepunkte des Nitrils. Auch der Geruch war derselbe wie beim Nitril. Die Analyse stimmte auf die Formel $C_{10}H_{15}N$.

	Gefunden	Berechnet
N	9.67	9.39 pCt.

Durch unsere Versuche ist also nachgewiesen, dass Isocamphoroxim und das Anhydrid des Camphoroxims das Amid und das Nitril der Campholensäure sind. Das Camphoroxim selbst, aus dem alle diese Verbindungen gewonnen worden sind, wurde bisher als ein Acetoxim betrachtet. Nun hat es sich aber gezeigt, dass die Acetoxime nicht die Fähigkeit besitzen, in Nitrile überzugehen, hingegen kommt diese Eigenschaft, wie B. Lach[1]) gezeigt hat, den Aldoximen zu, den Produkten der Einwirkung von Hydroxylamin auf Aldehyde. Darnach sollte also das Camphoroxim ein Aldoxim sein. Die Eigenschaften dieser Verbindung stimmen aber nicht ganz mit denen der Aldoxime überein. Diese geben nämlich beim Behandeln mit Salzsäure sehr leicht Hydroxylamin ab und gehen in Aldehyde über, das Camphoroxim hingegen bleibt, wie Nägeli gezeigt hat, selbst beim Kochen mit concentrirter Salzsäure unverändert. Die Auffassung das Camphoroxims als Aldoxim würde es dann auch mit sich bringen, den Campher selbst als ein Aldehyd zu betrachten, was mit seinem chemischen Verhalten nicht leicht in Einklang zu bringen wäre. Hoffentlich werden unsere weiteren Untersuchungen etwas zur Aufklärung dieser Fragen beitragen.

Kürzlich hat der Eine von uns[2]) gezeigt, dass im Carvol, $C_{10}H_{14}O$, eine Carbonylgruppe enthalten sein muss und auf die grosse Aehnlichkeit hingewiesen, die zwischen der so modificirten Carvolformel und Kekulé's Campherformel besteht. Es war daher zu erwarten, dass die beiden analogen Verbindungen, Carvoxim und Camphoroxim ein ähnliches chemisches Verhalten zeigen würden. Diese Voraussetzung trifft aber nicht zu. Wir haben Carvoxim mit Acetylchlorid behandelt in der Meinung, dasselbe würde wie Camphoroxim ein Anhydrid

[1]) Diese Berichte XVII, 1575.
[2]) Diese Berichte XVII, 1577.

bilden. Der Versuch zeigte aber, dass eine Acetylverbindung entstanden war:

$$\underset{\text{Carvoxim.}}{C_{10}H_{14}NOH} + C_2H_3OCl = HCl + \underset{\text{Acetylverbindung.}}{C_{10}H_{14}NOC_2H_3O}.$$

Diese stellte ein gelbliches Oel vor, das sich beim Erhitzen zersetzte. Die Analyse gab folgendes Resultat:

	Gefunden	Berechnet
N	6.55	6.76 pCt.

Dies scheint dafür zu sprechen, dass die zwischen Carvol und Campher vermuthete Analogie nicht existirt.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

---

478. Hans Kreis: Ueber die Nitrirung einiger Thiophenderivate.

(Eingegangen am 15. August.)

Wenn auch das Thiophen und seine Derivate in Eigenschaften und Reaktionen die grössten Analogien zeigen mit den Benzolderivaten, wie die bis heute ausgeführten Untersuchungen darthun, so war man doch vergeblich bemüht, ein Nitrothiophenderivat darzustellen. Bringt man nämlich reines Thiophen, oder die in Heft 11 dieser Berichte von V. Meyer und mir beschriebenen Homologen desselben mit concentrirter Salpetersäure in Berührung, so werden diese Körper sofort, unter oft explosionsartigen Erscheinungen, durch Oxydation zerstört.

Es scheint nun, dass die Einführung negativer Gruppen in das Thiophen dasselbe gegenüber oxydirenden Agentien beständiger und der Nitrirung fähig macht.

So beobachtete Hr. A. Peter im hiesigen Laboratorium, dass die Behandlung des von ihm entdeckten Acetothiënons, $CH_3 . CO . C_4H_3S$, mit rauchender Salpetersäure sich Mononitroacetothiënon bilde und in Folge dieser Beobachtung habe ich versucht, die Halogenderivate des Thiophens zu nitriren, was, wie ich fand, mit grosser Leichtigkeit gelingt.

Jodnitrothiophen, $C_4H_2S\left\{\begin{matrix}NO_2\\J\end{matrix}\right.$.

Versetzt man Monojodthiophen, C_4H_3SJ, bei gewöhnlicher Temperatur mit viel Salpetersäure, so zeigt sich die gleiche Erscheinung, wie beim Thiophen: das Gemisch geräth in heftiges Kochen und unter

stürmischer Entwickelung von Stickoxyden wird alles Jodthiophen oxydirt.

Es gelingt aber leicht, die Reaktion zu mässigen, indem man die Salpetersäure nur tropfenweise zugiebt und beständig umschüttelt. Dabei erwärmt sich die Flüssigkeit, und man fügt erst dann neue Salpetersäure zu, wenn die Temperatur wieder abgenommen hat. Sollte sich das Gemisch einmal zu stark erhitzen, so lässt sich eine zu heftige Reaktion leicht vermeiden durch rasches Eintauchen in kaltes Wasser. Mit dem Hinzufügen von Salpetersäure fährt man so lange fort, bis ein weiterer Zusatz derselben keine Temperaturerhöhung mehr hervorbringt. Dann wird das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen, wobei, wie beim Nitriren aromatischer Kohlenwasserstoffe, ein intensiver Bittermandelölgeruch auftritt und der Nitrokörper sofort zu braunen Klumpen erstarrt. Diese werden abfiltrirt, ausgewaschen, auf Thonplatten gepresst und aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. So erhält man den Körper in citronengelben Prismen von prächtigem Diamantglanz, die bei 74° schmelzen.

Die Analyse bewies, dass eine Nitrogruppe in das Jodthiophen eingetreten war.

0.1489 g Substanz gaben 7.6 ccm Stickstoff bei 26° Temperatur und 719 mm Barometerstand, entsprechend 5.35 pCt.

0.1431 g Substanz gaben 0.1318 g $BaSO_4$, entsprechend 0.01812 g Schwefel.

0.1020 g Substanz gaben 0.0948 g AgJ, entsprechend 0.051219 g Jod.

	Ber. für $C_4H_2S\left\{\begin{matrix}J\\N_2O\end{matrix}\right.$	Gefunden
N	5.49	5.35 pCt.
S	12.55	12.66 »
J	49.85	50.20 »

Nitrirung von Bibromthiophen.

Die Nitrirung des Monobromthiophens ist nicht versucht worden, weil dieses so schwer zu beschaffen ist, dagegen lässt sich Bibromthiophen leicht nitriren unter Innehaltung einiger Vorsichtsmaassregeln. Bibromthiophen mit wenig Salpetersäure zusammengebracht, erhitzt sich ziemlich stark und die dabei stattfindende Zersetzung ist zu bedeutend, als dass es rathsam schien, die Nitrirung in gleicher Weise wie beim Jodthiophen durchzuführen.

Es zeigte sich, dass bei Zusatz von concentrirter Schwefelsäure die Reaktion sehr viel milder verlaufe. Ich emulgirte daher das Bibromthiophen mit dem 5fachen Volum concentrirter Schwefelsäure und trug dann die Salpetersäure tropfenweise und ohne Abkühlung ein. Die Temperaturerhöhung war nicht bedeutend und rothe Dämpfe ent-

wickelten sich kaum. Das Ende der Reaktion wird leicht erkannt: der Nitrokörper erstarrt in der Schwefelsäure zu einer hellbraunen krystallinischen Masse. Die Verarbeitung derselben ist die gleiche wie beim Jodnitrothiophen. Aller Wahrscheinlichkeit nach hatte sich Binitrobibromthiophen gebildet, wofür folgende Analysen sprechen:

0.1038 g Substanz gaben 7.8 ccm Stickstoff bei 24° Temperatur und 725 mm Barometerstand, entsprechend 8.03 pCt.

0.0891 g Substanz gaben 0.0610 g $BaSO_4$, entsprechend 0.00839 g Schwefel.

	Gefunden	Berechnet für $C_4S\begin{cases}Br_2\\(NO_2)_2\end{cases}$,	$C_4HS\begin{cases}Br_2\\NO_2\end{cases}$
N	8.03	8.43	4.87 pCt.
S	9.42	9.63	11.15 »

Aus Alkohol, unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, bildet der Körper harte, schwach gelb gefärbte Krystalle, die bei 134° schmelzen. Er ist leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Alkohol. Leider fehlt es mir gegenwärtig an Zeit, ihn in grösserer Menge darzustellen und genauer zu untersuchen.

Es wird beabsichtigt, durch Reduktion dieser und anderer leicht darstellbarer Nitrokörper zu den noch unbekannten Amidoderivaten der Thiophengruppe zu gelangen.

Zürich, Laborat. des Prof. V. Meyer.

---

479. Otto Stadler: Zur Kenntniss der Merkaptane.

(Eingegangen am 15. August.)

Die Analogie, die sich im Verhalten zwischen den Merkaptanen und Phenolen zeigt, — welch letztere Körpergruppe den Uebergang zwischen Alkoholen und Säuren bildet — liess die Vermuthung aufkommen, dass auch die Merkaptane der Fettreihe ähnlich den Phenolen, mit Diazokörpern Azoverbindungen geben könnten. Auf Veranlassung von Herrn Prof. V. Meyer habe ich die Prüfung dieser Frage an die Hand genommen und bin zu folgenden Resultaten gelangt.

Diazobenzolsulfosäure und Aethylmerkaptan.

Bringt man Diazobenzolsulfosäure, die man in wenig Wasser suspendirt, mit Aethylmerkaptan und etwas Natronlauge unter Abkühlung zusammen, so wird ein schön gelber, voluminöser Körper

gefällt, den ich rasch abfiltrirte, dann auf Thonplatten gut abpresste und über Schwefelsäure trocknete. Die Analyse des so erhaltenen Körpers gab keine brauchbaren Resultate, da die neue Substanz, wie sich nachher erwies, sehr unbeständig ist und in Folge dessen auch nicht umkrystallisirt werden konnte. Auch war sie wahrscheinlich noch mit unveränderter Diazobenzolsulfosäure, die in Wasser schwer löslich ist, verunreinigt. Aus Wasser oder Alkohol konnte, wie gesagt, nicht umkrystallisirt werden, da der Körper beim blossen Stehen mit Wasser schon in der Kälte ziemlich lebhaft Gasblasen entwickelte. Ich war also genöthigt die zur Analyse dienende Substanz auf anderem Wege zu beschaffen. Nach mehreren erfolglosen Versuchen gelangte ich zu folgendem Verfahren.

Ich suspendirte ein Molekül (3 g) Diazobenzolsulfosäure in wenig Eiswasser, dann gab ich ein Molekül (1 g) Aethylmerkaptan hinzu, rührte gut um und versetzte sofort mit etwas Natronlauge. Die Masse, die noch genügende Menge Wasser enthalten muss, wird nun rasch an der Pumpe in ein Gefäss abfiltrirt, das von aussen gut mit Eis gekühlt ist. Hat man nun die richtige Menge Wasser getroffen, so scheiden sich im Filtrat nach einiger Zeit schöne, gelbe, kleine Nädelchen ab, die ich rasch absaugte und zwischen Fliesspapier in der Presse trocknete. Zur vollständigen Trocknung stellte ich die Substanz während weniger Stunden über Chlorcalcium in den Eisschrank, um dann sofort am gleichen Tag die Analyse zu machen. Da ein grosser Theil des neuen Körpers gleich im Anfang unrein ausfällt und durch die erste Filtration entfernt wird, so erhält man immer relativ geringe Quantitäten der reinen Substanz, was die Untersuchung etwas erschwerte. Ebenso war die sehr hohe Lufttemperatur, welche zur Zeit dieser Untersuchung gerade herrschte, der Arbeit hinderlich.

Der auf obige Weise erhaltene Körper bildet schöne, hellgelbe, stark glänzende Nädelchen, die sehr leicht löslich in Wasser sind, etwas weniger in Alkohol, mit welchen Lösungsmitteln sie sich aber schon beim Stehen unter Gasentwicklung langsam zersetzen. Beim Erhitzen auf dem Platinblech oder im Reagircylinder verpufft die Substanz ziemlich heftig unter Umherschleudern einer äusserst voluminösen weissen Masse. Diese Eigenschaft zeigen länger aufbewahrte Präparate nicht mehr oder in bedeutend geringerem Mafse. Die Analyse wie auch diese Eigenschaft zeigte, dass nicht ein Azo- sondern ein Diazokörper vorliegt, dem folgende Constitutionsformel mit viel Wahrscheinlichkeit zukommt:

$$C_6H_4 \begin{cases} N \equiv N - S - C_2H_5 \\ SO_3Na \end{cases}.$$

Die Analyse ergab:

Ber. für $C_8H_9N_2S_2O_3Na$		Gefunden
S	23.8	23.32 pCt.
N	10.45	10.36 »
Na	8.59	8.62 »

Wäre der Schwefel nicht an den Stickstoff gebunden, sondern an den Kohlenstoff, so würde dem Salz wohl die Formel

$$C_6H_4 < \begin{matrix} N \equiv N - - - C_2H_4 - - - SNa \\ SO_3Na \end{matrix}$$

zukommen, welche einen Natriumgehalt von 15.8 pCt. erfordern würde.

Um den Körper näher zu charakterisiren, löste ich ihn in Alkohol, kochte und liess daraus krystallisiren. Es schieden sich schön weisse Blättchen aus, die sich aber bei der Analyse noch als ein wenig stickstoffhaltig erwiesen. Ich löste sie deshalb in Wasser, kochte sie längere Zeit damit und liess dann wiederum auskrystallisiren. Diese neuen Krystallblättchen waren nun vollkommen stickstofffrei. Wie vermuthet hat sich durch Austritt von Stickstoff die Sulfosäure des Aethylphenylsulfids gebildet.

Die Analyse ergab:

Ber. f. $C_6H_4 < \begin{matrix} S - - - C_2H_5 \\ SO_3Na \end{matrix}$		Gefunden
S	26.66	26.16 pCt.
Na	9.58	9.64 »

Um den Körper als Sulfoderivat des Aethylphenylsulfids zu charakterisiren, versuchte ich die Sulfogruppe zu eliminiren. In der That erhielt ich durch Destillation des Natronsalzes, gemischt mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Salmiak (Caro's Methode[1]) zur Eliminirung der Sulfogruppe) ein Oel, das mit Aether aufgenommen zur Entfernung von eventuell entstandenem Merkaptan mit Natronlauge gewaschen wurde. Nach dem Trocknen und Verdunsten des Aethers destillirte es gegen 200° (uncorr.) und erwies sich als identisch mit dem Aethylphenylsulfid (Sdp. 204° corr.) von dem noch weiter unten die Rede sein wird.

Es wurden also folgende drei Körper isolirt:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} N \equiv N - - - S - - - C_2H_5 \\ SO_3Na \end{matrix} ; \quad C_6H_4 < \begin{matrix} S - - - C_2H_5 \\ SO_3Na \end{matrix} ; \quad C_6H_5 - S - - - C_2H_5.$$

Ihre Entstehung entspricht folgenden Gleichungen:

$$\text{I.} \quad C_6H_4 < \begin{matrix} SO_3 \\ N_2 \end{matrix} > + C_2H_5SNa = C_6H_4 < \begin{matrix} SO_3Na \\ N_2 - - - S - - - C_2H_5 \end{matrix} ;$$

[1]) Vergl. V. Meyer, diese Berichte XVI, 1468.

$$\text{II.}\quad C_6H_4\begin{cases} SO_3Na \\ N_2\cdots S\cdots C_2H_5 \end{cases} = N_2 + C_6H_4\begin{cases} SO_3Na \\ S\cdots C_2H_5 \end{cases};$$

$$\text{III.}\quad C_6H_4\begin{cases} SO_3H \\ S\cdots C_2H_5 \end{cases} = SO_3 + C_6H_5\text{---}S\text{---}C_2H_5.$$

Der Gedanke, den neuen Körper mit der charakteristischen Gruppe

$$\text{---}N{:::}N\text{---}S\text{---}$$

ohne die Sulfogruppe zu erhalten, lag nahe. Dabei stiess ich aber auf Schwierigkeiten, so dass es mir nicht gelang, den gewünschten Körper zu isoliren, obschon dessen Existenz mit viel Wahrscheinlichkeit angenommen werden darf.

Diazobenzolchlorid und Aethylmerkaptan.

Ich versetzte eine mit Eis gekühlte Lösung von Diazobenzolchlorid mit der entsprechenden Menge Aethylmerkaptan. Es schied sich nach kurzem Durchschütteln ein Oel ab, während die wässerige Lösung schwach moussirte. Ich nahm das gebildete Oel mit Aether auf und destillirte dasselbe nach Entfernung des Aethers. Vorher überzeugte ich mich natürlich, dass der Körper beim Erhitzen nicht explodirt. Bei der Destillation zeigte sich bis 140° fast gar kein Vorlauf, bis 205° ging das ganze Oel über. Aus diesem Oel konnte ich nach mehrmaligem Fraktioniren zwei bei 149—151° und 197—200° (uncorr.) siedende Fraktionen gewinnen. Wie vermuthet waren diese Oele stickstofffrei, denn es wäre ja nicht gut denkbar, dass ein Körper von der vermutheten Zusammensetzung sich wiederholt unzersetzt destilliren liesse.

Wie ich dann den Körper in ganz gleicher Art nochmals herstellen wollte, explodirte mir beim Verdunsten des Aethers der Inhalt des Kolbens unter Zertrümmerung des Gefässes. Diesmal hatte sich der stickstoffhaltige neue Körper aus mir unbekanntem Grunde plötzlich zersetzt, während beim ersten Mal der Stickstoff wahrscheinlich langsam mit dem verdunstenden Aether hinausgegangen ist. Dass die Explosion nicht durch beigemischte Spuren von Diazobenzolchlorid entstanden sei, suchte ich dadurch zu beweisen, dass ich die ätherische Lösung wiederholt mit Wasser und Alkali wusch, ferner indem ich den Körper nochmals darstellte, das Oel aber nicht mit Aether auszog, sondern direkt mit einer Capillarpipette vorsichtig abnahm. Bei einigem Stehen tritt dann Stickstoffentwicklung unter Erwärmen auf und meistens trat zum Schluss explosionsartige Zersetzung ein, was aber merkwürdigerweise nicht immer der Fall war,

wenn man auch scheinbar ganz gleichartig arbeitete. In den Fällen, wo die Explosion nicht eintrat, war die Stickstoffentwicklung überhaupt schwächer, was sich vielleicht dadurch erklären lässt, dass die Ausbeute bald besser, bald geringer war und dass also nicht immer genau dieselben Bedingungen vorhanden waren. An eine Stickstoffbestimmung war natürlich nicht zu denken, da das Oel beständig Gasblasen entwickelte und unter diesen Umständen auch nicht gereinigt werden konnte. Immerhin scheint die Existenz eines, der obigen Sulfosäure entsprechenden Körpers, $C_6H_5 \cdots N_2 \cdots S \cdots C_2H_5$, der sich sehr leicht nach der Gleichung:

$$C_6H_5 \cdots N_2 \cdots S \cdots C_2H_5 = N_2 + C_6H_5 \cdots S \cdots C_2H_5$$

zersetzt, durch das schon mitgetheilte sowie das Folgende ziemlich sicher gestellt.

Aus dem Zersetzungsprodukt konnten die schon erwähnten Fraktionen 149—151° und 197—200° isolirt werden. Ersteres erwies sich als Aethyldisulfid, letzteres als Aethylphenylsulfid.

Die Analysen ergaben:

Ber. für $C_2H_5 \cdots S_2 \cdots C_2H_5$		Gefunden
S	52.45	52.48 pCt.

Ber. für $C_6H_5 \cdots S \cdots C_2H_5$		Gefunden
S	23.18	23.20 pCt.

Nach all' dem ist die Reaktion in allen ihren Theilen verständlich. Aethylmerkaptan und Diazobenzolchlorid reagiren nach der Gleichung:

$$C_2H_5 \cdots SH + C_6H_5 \cdots N = N \cdots Cl$$
$$= HCl + C_6H_5 \cdots N = N \cdots S \cdots C_2H_5.$$

Der entstehende Körper ist aber nicht rein darstellbar, sondern zersetzt sich entweder bei der Darstellung allmählich oder, wenn isolirt, explosionsartig in seine Componenten N_2 und $C_6H_5 \cdots S \cdots C_2H_5$, gerade wie die ihm entsprechende analysirte Sulfosäure

$$C_6H_4 \begin{cases} SO_3Na \\ N_2 \cdots S \cdots C_2H_5 \end{cases}$$

sich beim Aufbewahren oder Umkrystallisiren in N_2 und

$$C_6H_4 \begin{cases} SO_3Na \\ S \cdots C_2H_5 \end{cases}$$

spaltet.

Die Bildung des Aethyldisulfides, welche Verbindung übrigens in kleinerer Menge auftrat als das Aethylphenylsulfid, bedarf wohl keiner besonderen Erklärung, da ja Merkaptan schon an der Luft (ähnlich

wie bei vielen seiner Umsetzungen) theilweise im Sinne der Gleichung:

$$2\,C_2H_5\cdots SH + O = H_2O + \begin{matrix} C_2H_5\cdots S \\ \vdots \\ C_2H_5\cdots S \end{matrix},$$

umgewandelt wird.

Analoge Versuche mit Methylmerkaptan führten zu ähnlichen Erscheinungen, wurden aber aufgegeben, da sich Phenylmerkaptan dabei zu leicht in Phenyldisulfid, $C_6H_5\cdots S\cdots S\cdots C_6H_5$, umwandelt.

Neue Bildung des Phenylmerkaptans.

Bei diesem Anlasse sei mir gestattet, noch eine bequeme Methode zur Darstellung von Phenylmerkaptan in kleinem Maassstabe mitzutheilen, die sich durch ihre grosse Einfachheit auszeichnet. Nach der bisherigen Methode [1]) muss man bekanntlich benzolsulfonsaures Natrium zuerst mit Phosphorpentachlorid in das Chlorid verwandeln, das dann in sulfinsaures Zinksalz übergeführt wird. Dieses wird mit Wasserstoff reducirt, darauf mit Salzsäure behandelt und endlich wird das Merkaptan mit Wasserdämpfen destillirt. Diese vielen Reaktionen, wenn auch nach den Angaben Otto's gut verlaufend, machten doch die Herstellung von Phenylmerkaptan bisher zu einer mühevollen und und namentlich zeitraubenden Arbeit.

Die neue Methode besteht nun darin, dass man benzolsulfonsaures Natrium mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Kaliumsulfhydrat (das man sich am besten durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in schwach glühende Potasche im hessischen Tiegel bereitet) im Vacuum langsam destillirt:

$$C_6H_5\cdots SO_3Na + KSH = NaKSO_3 + C_6H_5\cdots SH.$$

Neben etwas Wasser erhält man das Merkaptan sogleich beinahe rein. Es wird mit Aether aufgenommen, mit Chlorcalcium getrocknet und dann nach Entfernung des Aethers destillirt.

Aus 10 g Natriumsalz und 5 g Kaliumsulfhydrat erhielt ich 2.5 g reines Merkaptan, während die Theorie 6 g verlangt. Bei der Verarbeitung grösserer Mengen Natriumsalz auf einmal war die Ausbeute verhältnissmässig noch geringer.

Diese Methode wird sich, wie gesagt, wohl nur dann mit Vortheil anwenden lassen, wenn es sich darum handelt, in kurzer Zeit nicht allzugrosse Mengen Phenylmerkaptan darzustellen. In wenigen Stunden konnte ich mir so leicht 20 g reines Phenylmerkaptan bereiten,

[1]) Otto, diese Berichte X, 939.

wozu bisher mehrtägiges Arbeiten erforderlich war. Immerhin kann die Methode, da sie kleine Ausbeuten liefert, vorläufig nur für das Phenylsulfhydrat resp. für solche Merkaptane empfohlen sein, deren Kostbarkeit nicht durch den Werth des Alkoholradikals, sondern durch die grosse Mühe, die die Bereitung erfordert, bedingt war.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

---

480. Edgar Odernheimer: Verhalten der Mekonsäure, Komensäure und Pyromekonsäure gegen Hydroxylamin.

(Eingegangen am 15. August.)

Die nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung von Hrn. Prof. V. Meyer unternommen, konnte aber nicht in dessen Laboratorium ausgeführt werden, da ich sogleich nach Beginn derselben von Zürich nach Wiesbaden überzusiedeln genöthigt war.

Nachdem die Hydroxylaminreaktion schon in vielen Fällen erfolgreich zur Entscheidung von Constitutionsfragen angewandt worden war, veranlasste mich Hr. Prof. V. Meyer, auch die Mekonsäure in dieser Beziehung einer eingehenden Prüfung zu unterwerfen, um zu sehen, ob dieselbe als Ketonsäure aufzufassen sei oder nicht.

Die Pyromekonsäure insbesondere bot ein erhöhtes Interesse, da ich die mit derselben isomere Säure, die Brenzschleimsäure, schon früher hinsichtlich ihres Verhaltens gegen dieses Reagens untersucht hatte.[1])

Es zeigte sich nun, dass die Mekonsäure schon in der Kälte mit Leichtigkeit auf Hydroxylamin einwirkt, was schon kurz mitgetheilt[2]) wurde, während die Komensäure und Pyromekonsäure vollständig intact blieben.

Isonitrosoderivat der Mekonsäure, $C_7H_4O_6{:=}NOH$.

5 g reine Mekonsäure[3]) wurden in alkoholischer Lösung mit einer für 2 Moleküle berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins in wässriger Auflösung zusammengebracht, wobei, falls die Lösung nicht zu

---

[1]) Diese Berichte XVI, 2991.

[2]) V. Meyer, diese Berichte XVII, 1061.

[3]) Dieselbe war von Kahlbaum bezogen und wurde, da sie einen schwachen Stich ins Gelbliche zeigte, nochmals durch Umkrystallisiren gereinigt.

verdünnt ist, sogleich eine Trübung der Flüssigkeit eintritt; nach kurzer Zeit scheidet sich ein flockiger, weisser, manchmal auch schwach rosa gefärbter Niederschlag aus, der sich bald so vermehrt, dass der ganze Inhalt des Kölbchens zu einem körnigen Krystallbrei erstarrt. Um sicher zu sein, dass die Reaktion vollendet war, wurde noch einige Zeit auf dem Wasserbade gelinde am Rückflusskühler erwärmt, der Niederschlag dann nach dem Erkalten mit der Saugpumpe abfiltrirt, und, da sich die Verbindung in Wasser leicht löst, mit Alkohol ausgewaschen, um jede Spur von Hydroxylamin zu entfernen. Schliesslich wurde der Niederschlag auf einer Thonplatte abgepresst und getrocknet.

Da der Körper in grösseren Massen immer noch einen geringen röthlichen Schimmer zeigte, wurde er nochmals aus wenig warmem Wasser umkrystallisirt, wobei man jedoch längeres und zu starkes Erwärmen vermeiden muss, da sich die Flüssigkeit hierdurch bräunt und die Krystalle nicht weiss erhalten werden. Auch schon bei längerem Liegen an der Luft in feuchtem Zustande fangen die Krystalle an sich zu färben, während dieselben trocken ganz unverändert bleiben.

Aus wässriger Lösung krystallisirt, stellt die Verbindung farblose, rosettenförmig gruppirte, kleine Nädelchen dar, die in Wasser sehr leicht, in Alkohol, Aether und Chloroform dagegen nur schwer und in Ligroïn unlöslich sind.

Da die Mekonsäure 2 Sauerstoffatome enthält, über deren Bindung nichts bekannt ist, und die möglicherweise Carbonylsauerstoffe hätten sein können, so war die für diese erforderliche Menge salzsaures Hydroxylamin in geringem Ueberschusse angewendet worden.

Die Stickstoffbestimmung zeigte indessen, dass nur ein Sauerstoff in Reaktion getreten war und der neue Körper daher eine Monoisonitrosoverbindung darstellte.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0.2027 g Substanz gaben 0.2670 g Kohlensäure, entsprechend 0.0728 g Kohlenstoff, und 0.0666 g Wasser, entsprechend 0.0074 g Wasserstoff.

II. Stickstoffbestimmung:

0.2100 g Substanz lieferten 12.5 ccm feuchten Stickstoff bei 21° C. und 730.5 mm Barometerstand.

	Ber. für $C_7H_5O_7N + H_2O$	Gefunden
C	36.05	35.91 pCt.
H	3.00	3.65 »
N	6.01	6.45 »

Die Reaktion verläuft demnach nach der Gleichung:

$$(C_6H_4O_6)CO + NH_2.OH = (C_6H_4O_6)C.NOH + H_2O.$$

Die Mekonsäure ist daher vielleicht in die Reihe der Ketonsäuren aufzunehmen:

$$C_4HO\left\{\begin{matrix}CO\\(COOH)_2\\OH\end{matrix}\right. \qquad C_4HO\left\{\begin{matrix}C:NOH\\(COOH)_2\\OH\end{matrix}\right.$$

Mekonsäure — Isonitrosoderivat.

Die Verbindung enthält wie die Mekonsäure ein Molekül Krystallwasser, dessen Bestimmung indessen nur mit der grössten Sorgfalt ausführbar ist, da sich die Säure schon bei ziemlich niedriger Temperatur zu zersetzen anfängt. Die chlorcalciumtrockene Substanz wurde bei 100° C. bis zum constanten Gewichte erhitzt, wobei der Körper noch vollständig unverändert weiss bleibt. Ueberschreitet man jedoch diese Temperatur, so findet unter zunehmender Bräunung eine fortwährende Gewichtsabnahme statt.

Wasserbestimmung:

I. 0.7151 g Substanz gaben bei 100° C. 0.0540 g Wasser ab.
II. 0.2511 g Substanz gaben bei 100° C. 0.0201 g Wasser ab.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
H_2O	7.72	7.55	8.00 pCt.

Die Säure hat keinen eigentlichen Schmelzpunkt und ist nicht destillirbar. Beim Erhitzen zersetzt sie sich plötzlich ohne vorheriges Schmelzen unter zischendem Geräusche und heftiger Gasentwickelung vollständig. Die Zersetzungstemperatur liegt bei 190°.

In Ammoniak ist sie schon in der Kälte leicht mit gelber Farbe löslich, in Natronlauge dagegen nur schwer, und wird durch Säuren aus dieser Lösung nicht wieder ausgefällt.

Die freie Säure sowohl wie ihre Salze geben auch noch in sehr verdünnter Lösung mit einem Tropfen Eisenchlorid dieselbe charakteristische Rothfärbung wie die Mekonsäure. Lässt man eine nicht zu verdünnte, mit wenig Eisenchlorid versetzte Lösung der Säure einige Zeit stehen, so scheiden sich dunkelroth gefärbte Kryställchen aus, die sich in Ammoniak leicht auflösen.

Die wässrige Lösung der Säure, welche stark sauer reagirt, reducirt schon bei gewöhnlicher Temperatur energisch Fehling'sche Lösung. Mit rauchender Salzsäure, worin sich der Körper leicht löst, gekocht, spaltet er mit Leichtigkeit Hydroxylamin ab.

Durch Salpetersäure wird die Isonitrososäure noch leichter wie die Mekonsäure unter Entwickelung von Kohlensäure vollständig zerstört.

Nachdem diese Arbeit soweit beendigt war, erhielt ich Kenntniss von der Untersuchung Ost's über die »Einwirkung von Hydroxylamin und von Aethylamin auf Komansäure« [1]), worin dieser Forscher durch

[1]) Journ. für pr. Chemie.

die leichte Reducirbarkeit des Einwirkungsproduktes von Hydroxylamin auf Komansäure zu β-Oxypicolinsäure und durch die Thatsache, dass diese scheinbare Oximidoverbindung, mit Salzsäure gekocht, kein Hydroxylamin abspaltet, zur Ueberzeugung gelangt, dass dieser Körper keine Isonitrosokomansäure, sondern vielmehr eine Dioxypyridincarbonsäure sei und das Hydroxylamin sich hier ähnlich wie Ammoniak verhalten habe.

Ein gleiches abweichendes Verhalten dieses Reagenses demnach auch bei der Einwirkung auf die Mekonsäure anzunehmen und das Reaktionsprodukt als eine Pyridinverbindung von gleicher empirischer Zusammensetzung aufzufassen, scheint indessen bei diesem Körper nicht am Platze zu sein, da derselbe, wie schon erwähnt, so überaus leicht Hydroxylamin abspaltet.

Einen Versuch zur Reduktion der neuen Säure habe ich indessen noch nicht unternommen und will auch in dieser Beziehung nicht weiter vorgehen, da ich Hrn. Prof. Dr. Ost in dessen seit langem und mit so ausserordentlichem Erfolge bearbeitetes Gebiet nicht eingreifen möchte.

Zur näheren Charakterisirung der Verbindung wurden verschiedene Salze dargestellt und analysirt. Dieselben zeigen in ihrem äusseren Ansehen und ihren Eigenschaften eine grosse Uebereinstimmung mit den entsprechenden Salzen der Mekonsäure.

Gelbes Silbersalz.

Neutralisirt man die Säure genau mit Ammoniak und setzt neutrales salpetersaures Silberoxyd hinzu, so fällt ein schön citronengelber Niederschlag aus, wobei die Flüssigkeit eine schwach saure Reaktion annimmt. Schon nach kurzer Zeit jedoch wird das auf diese Weise gewonnene Silbersalz schmutziggrün und beginnt sich unter schwacher Gasentwickelung zu zersetzen. Hierin weicht es von dem entsprechenden Salze der Mekonsäure ab [1]). Nimmt man einen Ueberschuss von Ammoniak, so färbt sich der Niederschlag momentan dunkel und es scheidet sich Silber aus, das sich an der Gefässwandung als Spiegel ansetzt. Da sich diese Salze zu rasch zersetzen, wurde das

weisse Silbersalz

dargestellt und analysirt, welches man erhält, indem man die kalte, wässrige Lösung der Säure direkt mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt. Der erste Tropfen des Fällungsmittels bewirkt in der Regel anfangs einen gelben Niederschlag, der sich aber bei weiterem Zusatz

[1]) Liebig's Ann. B. 26, 114.

rasch in einen weissen verwandelt. Dasselbe enthält 1 Mol. Krystallwasser. Die Analyse gab folgende Zahlen:

0.0896 g Substanz lieferten 0.0573 g Chlorsilber, entsprechend 0.0431 g Silber.

Ber. für $C_7H_3O_7NAg_2 + 1H_2O$		Gefunden
Ag	48.32	48.10 pCt.
H_2O	4.02	3.57 »

Die Substanz verlor das Wasser bei 120—130° C.

Das Salz ist in kaltem und warmem Wasser sehr schwer, in Alkohol nicht löslich. Gegen Licht ist dasselbe, namentlich in trockenem Zustande, ziemlich unempfindlich. Auf dem Platinblech erhitzt, verpufft es unter heftigem Funkensprühen.

Fällt man die heisse Lösung der Isonitrososäure mit Silbernitrat, so erhält man dagegen ebenfalls einen gelben Niederschlag, welcher wahrscheinlich mit dem aus neutraler Lösung erhaltenen identisch ist.

Calciumsalze:

1. Calciumsalz aus neutraler Lösung, $C_7H_3O_7NCa + 4H_2O$.

Dieses Salz erhält man, indem man zu der mit Ammoniak neutralisirten, wässrigen Lösung der Säure Chlorcalcium zusetzt, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Lässt man diesen schwach gelblich gefärbten, flockigen Niederschlag einige Zeit in der Flüssigkeit stehen, so wird er krystallinisch und es bilden sich kreuzweis verwachsene, dünne, durchsichtige Krystallblättchen.

0.0692 g Substanz gaben 0.0213 g Calciumoxyd, entsprechend 0.0152 g Calcium.

0.0807 g Substanz gaben 0.01584 g Wasser.

Ber. für $C_7H_3O_7NCa + 4H_2O$		Gefunden
Ca	22.03	21.84 pCt.
H_2O	19.83	19.62 »

2. Calciumsalz aus saurer Lösung mit Chlorcalcium gefällt, $(C_7H_3O_7N)_2Ca + 2H_2O$.

Es entsteht direkt, wenn man zu der nicht zu verdünnten Lösung der Isonitrososäure einige Tropfen einer concentrirten Chlorcalciumlösung bringt und kurze Zeit stehen lässt. So dargestellt bildet dasselbe wohl ausgebildete Krystallnädelchen von blendend weisser Farbe und lebhaftem Glanze. Beide Salze, sowohl das neutrale als auch das saure, sind in Wasser schwer, in Alkohol dagegen ganz unlöslich. Salzsäure löst dieselben leicht. Beim Erhitzen werden sie erst citronengelb, erglühen dann plötzlich durch die ganze Masse und verbrennen lebhaft. Ein Schmelzen findet vorher nicht statt.

Analyse:

0.1068 g Substanz lieferten 0.0210 g Calciumoxyd, entsprechend 0.0150 g Calcium.

0.1307 g Substanz lieferten 0.0168 g Wasser.

Ber. für $(C_7H_3O_7N)_2Ca + 2H_2O$		Gefunden
Ca	13.84	14.04 pCt.
H_2O	12.45	12.85 »

Natriumsalz, $(C_7H_3O_7N)Na_2$, erhalten durch Neutralisation der Säure mit Natronlauge, wird mit Alkohol, worin es unlöslich ist, gewaschen und darauf umkrystallisirt.

0.1681 g Substanz ergaben 0.0942 Natriumsulfat, entsprechend 0.0300 Natrium.

	Berechnet	Gefunden
Na	17.76	17.85 pCt.

Das Natriumsalz ist wasserfrei, denn es gab bis 130° erhitzt, kein Wasser ab. Bei höherem Erwärmen beginnt es sich zu ersetzen, wobei Bräunung eintritt.

Ein grünes Natriumsalz

kann man erhalten dadurch, dass man zu der Lösung der Isonitrososäure einen Ueberschuss an Natronlauge zufügt. Setzt man dann zu dieser Mischung absoluten Alkohol, so verwandelt sich die ganze Flüssigkeit in eine schön hellgrüne, zusammenhängende, glasartige Masse, welche das Gefäss so erfüllt, dass man es ohne etwas zu verschütten umkehren kann.

Dieses Natriumsalz wurde jedoch, da es sich nur schlecht auswaschen liess, nicht analysirt.

Beim Trocknen schrumpft es ausserordentlich zusammen zu einem nur schwach gefärbten Pulver.

Baryumsalz, $(C_7O_7H_3N)Ba + 10H_2O$.

Auf die übliche Weise durch Neutralisation der Säure mit kohlensaurem Baryt erhält man ein Baryumsalz, welches sich beim langsamen Erkalten aus der Lösung in schwach gelblich gefärbten Krystallschüppchen absetzt, die in kaltem Wasser so gut wie unlöslich und in warmem nur schwer löslich sind. Es wurde jedoch dieses Baryumsalz nicht analysirt, sondern das aus einer mit Ammoniak neutralisirten und mit Chlorbaryum gefällten Lösung erhaltene. Dieses ist ein Niederschlag von gelblich weisser Farbe.

Nach einigem Stehen wird auch dieses Salz wie das Calciumsalz krystallinisch, indem sich die voluminösen Flocken in federförmige, concentrisch gruppirte Krystallnadeln verwandeln. Manchmal fällt es

auch gleich in schweren Krystallkörnern aus. In kaltem Wasser ist das Baryumsalz zwar schwer, aber doch merklich löslich, weniger in Alkohol. Der Niederschlag wurde daher mit Alkohol ausgewaschen und über Chlorcalcium getrocknet.

Mit Chlorbaryum in saurer Lösung erhält man keine Fällung.

Das getrocknete Salz lieferte folgende Zahlen:

I. 0.18368 g Substanz gaben 0.1283 g Baryumsulfat, gleich 0.07543 g Baryum.

II. 0.1652 g Substanz gaben 0.1172 g Baryumsulfat, gleich 0.06891 g Baryum.

III. 0.2436 g Substanz gaben bei 150° C. 0.06478 g Wasser ab.

	Berechnet für $(C_7O_7H_3N)Ba + 10H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.	
Ba	41.20	41.06	41.71	pCt.
H_2O	27.06	26.59		»

Beim Erhitzen auf dem Platinblech verhält es sich ähnlich wie die anderen Salze.

Mit essigsaurem Bleioxyd erhält man wie bei der Mekonsäure direkt eine Fällung eines Bleisalzes, das auch in seinem Ansehen und der Löslichkeit dem von Robiquet[1]) dargestellten meconsauren Bleioxyd gleicht.

Pyromekonsäure und Komensäure gegen Hydroxylamin.

Von diesen beiden Säuren gelang es mir nicht ein Einwirkungsprodukt mit Hydroxylamin zu erzielen. Bei 2 Tage lang fortgesetztem Erhitzen der beiden Säuren in wässriger Lösung mit der berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins konnten dieselben unverändert wieder gewonnen werden. Auch das Erwärmen im zugeschmolzenen Rohre hatte dasselbe negative Resultat. Die Komensäure hatte sich bei einer Temperatur von 110° fast vollständig zersetzt. Die Röhre zeigte einen sehr starken Druck und der Inhalt hatte sich dunkel gefärbt. Die Pyromekonsäure war nach den Angaben Ihlée's[2]) dargestellt worden.

Schon vor längerer Zeit hatte ich auf Veranlassung von Herrn Prof. v. Meyer auch die

Einwirkung von Hydroxylamin auf die Dehydracetsäure

studirt, aber die Veröffentlichung durch vorstehende Untersuchung in Anspruch genommen, hinausgeschoben.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 51, 231.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 188, 31.

Vor kurzer Zeit ist über dasselbe Thema eine Arbeit von W. H. Perkin (junior) und C. Bernhart[1]) erschienen, und kann ich nur die Resultate dieser Herren bestätigen.

Stickstoffbestimmung:

0.1001 g Substanz lieferten 10.02 ccm Stickstoff bei 21° C. und 753.6 mm Barometerstand.

Ber. für $C_7H_8O_3$: C : NOH		Gefunden
N	7.65	7.89 pCt.

Das Produkt, welches ich erhalten hatte, war übrigens zunächst stark verunreinigt und es war sehr schwer daraus einen vollständig reinen Körper zu erhalten. Am besten gelang dies noch durch Umkrystallisiren aus Petroleumäther, worin die Säure schwer löslich ist. Kochen mit Thierkohle führte nicht zum Ziele. In unreinem Zustande schmilzt die Säure schon unter siedendem Wasser. Salpetersaures Silberoxyd erzeugt in der alkoholischen Lösung der Säure einen weissen, sich aber bald bräunenden flockigen Niederschlag. Ein Baryumsalz erhielt ich durch Fällen der neutralen Lösung der Säure mit Chlorbaryum. Der entstehende weisse Niederschlag ist in kaltem und warmem Wasser unlöslich, ebenso in Alkohol.

---

481. Willibald Gebhardt: Zur Geschichte der secundären Amine. I.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLX.]

(Eingegangen am 15. August.)

Die zur Darstellung von Harnstoffen resp. Thioharnstoffen aus primären Aminen angewandten Methoden: Einwirkung von Kohlenoxychlorid, Cyansäure und Isocyansäureäthern einerseits, Schwefelkohlenstoff, Rhodanwasserstoffsäure und Senfölen andrerseits, haben bei den secundären Aminen mit Ausnahme der ersteren nur vereinzelte Anwendung gefunden. Michler studirte in Gemeinschaft mit Zimmermann, Escherich u. A.[2]) die Einwirkung des Phosgens auf secundäre Amine. Ferner hat Wurtz[3]) den Triäthylharnstoff aus

---

[1]) Diese Berichte XVII, 1522.

[2]) Michler, diese Berichte VIII, 1664; IX, 396; IX, 710; Michler und Zimmermann diese Berichte XII, 1165; Michler und Escherich, diese Berichte XII, 1164; Kaufmann, diese Berichte XIV, 2185.

[3]) Wurtz, Repert. chimie pure 1862, 4, 199.

Isocyansäureäthyläther und Diäthylamin erhalten; ähnlich Custer[1]) den Triisoamylharnstoff und Tetraisoamylharnstoff durch Einwirkung von Isoamylisocyanat resp. Chlorameisensäureester auf Diisoamylamin. Schliesslich gelangte Volhard[2]) zu dem unsymmetrischen Diäthylharnstoff, indem er Diäthylaminchlorhydrat mit Kaliumcyanat behandelte. — Durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Aethylanilin konnte Will[3]) nicht zu dem erwarteten tetrasubstituirten Thioharnstoff gelangen.

Im Uebrigen ist das Verhalten der Senföle und der Rhodanwasserstoffsäure gegen secundäre Amine noch gar nicht, und das der Isocyansäureäther sowie der Cyansäure gegen dieselben nur in den wenigen eben erwähnten Fällen untersucht worden, trotzdem die Reactionen, wie sich im Folgenden zeigt, sehr glatt verlaufen und zu meist vorzüglich krystallisirten Körpern führen.

A. Einwirkung von Senfölen auf secundäre Amine führte zu folgenden trisubstisuirten Thioharnstoffen:

Methyldiphenylthioharnstoff,

$$C_6H_5HN\text{---}CS\text{---}N(CH_3)C_6H_5.$$

Werden moleculare Mengen von Methylanilin und Phenylsenföl zusammengegossen, so entsteht eine fast eben so energische Reaction, wie beim Digeriren von Anilin mit Phenylsenföl. Das Flüssigkeitsgemisch erhitzt sich sehr stark, wird nach kurzer Zeit dickflüssig und erstarrt bald zu einem steinharten, weissen Krystallkuchen. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhält man daraus den Thioharnstoff in grossen, glasglänzenden, dicken, rhombischen Prismen oder langen (bis zolllangen) harten, zugespitzten, concentrisch gruppirten Säulen. Dieselben sind in Benzol, Aether, Eisessig, Chloroform und heissem Alkohol leicht löslich, wenig dagegen in kaltem Alkohol sowie in Ligroïn, nicht in Wasser; fast gar nicht in kalter, wenig in heisser Kalilauge. Der Schmelzpunkt liegt bei 87°.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2S$	Gefunden I.	II.	
C	69.42	69.29	—	pCt.
H	5.78	6.21	—	»
N	11.58	—	—	»
S	13.22	—	13.24	»

Der Methyldiphenylthioharnstoff bildet sich auch, wenn man die beiden Componenten stark mit Alkohol verdünnt zusammenbringt und

[1]) Custer, diese Berichte XII, 1331.
[2]) Volhard, Ann. Chem. Pharm. 119, 360.
[3]) Will, diese Berichte XIV, 1489.

scheidet sich alsdann direct in prächtigen Krystallen aus. Von seinen sonstigen Eigenschaften ist besonders erwähnenswerth, dass er mit Wasserdämpfen flüchtig ist, und zwar unter Dissociation in Methylanilin und Phenylsenföl, die im übergegangenen Wasser wieder zusammentreten; so gewann ich aus 10 g übergetriebenem Thioharnstoffs nach längerem Stehen und öfterem Schütteln des Destillates fast 9 g des Methyldiphenylthioharnstoffs zurück. Wird Salzsäure vorgelegt, so ist das in der Vorlage schwimmende Oel reines Phenylsenföl. Mit concentrirter Phosphorsäure, wie sie nach A. W. Hofmann[1]) zur Darstellung der Senföle aus den Thioharnstoffen angewandt wird, erhitzt, spaltete sich dieser Thioharnstoff ebenfalls in Methylanilin und Phenylsenföl. Wird der Harnstoff trocken destillirt, so geht er bei ca. 204—206° unzersetzt über, also bei einer Temperatur, die ungefähr in der Mitte zwischen den Siedepunktstemperaturen von Methylanilin (Sdp. 190°) und Phenylsenföl (Sdp. 222°) liegt. Geruch nach Phenylsenföl war nicht wahrnehmbar.

Mit Anilin gekocht, zerfällt er in Thiocarbanilid (Schmp. 154°) und Methylanilin:

$$CS\begin{cases}NHC_6H_5\\N(CH_3)C_6H_5\end{cases} + C_6H_5NH_2 = CS\begin{cases}NHC_6H_5\\NHC_6H_5\end{cases} + C_6H_5NH(CH_3).$$

Auch bei längerem Kochen von Phenylsenföl und Methylanilin in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler bildet sich glatt der Methyldiphenylthioharnstoff. Phenylthiourethan war nicht nachzuweisen.

Wurde aber Phenylsenföl und Methylanilin für sich im Rohre auf ca. 250° erhitzt, so bildete sich nicht der Methyldiphenylthioharnstoff, sondern ein braunes Oel, welches beim Destilliren einen festen krystallinischen Körper ergab, der sich durch seinen Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften als Thiocarbanilid erwies, sowie ein helles Oel, welches den specifischen Geruch des sonst schwer zu characterisirenden Dimethylanilins hatte. Die Reaction könnte hiernach durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$C_6H_5NCS + 2C_6H_5NHCH_3 = CS(NHC_6H_5)_2 + C_6H_5N(CH_3)_2.$$

Die Entschweflung dieses Methyldiphenylthioharnstoffs ist mir bisher weder durch Anwendung von Quecksilberoxyd noch von Bleioxyd gelungen, dagegen erhielt ich den entsprechenden Oxyharnstoff aus dem Phenylcyanat (s. u.).

Aethyldiphenylthioharnstoff,

$$C_6H_5HN-CS-N(C_2H_5)C_6H_5$$

entsteht in gleicher Weise beim Digeriren von Aethylanilin mit Phenylsenföl und krystallisirt ebenfalls in grossen, wenn auch nicht so

[1]) A. W. Hofmann, diese Berichte XV, 986.

schön ausgebildeten Krystallen und zeigt den Schmelzpunkt 89° und die nämlichen Eigenschaften wie die Methylverbindung. Eine Schwefelbestimmung verificirte die angenommene Zusammensetzung:

	Ber. für $C_{15}H_{16}N_2S$	Gefunden
S	12.50	12.57 pCt.

Phenylmethyl-*p*-Tolylthioharnstoff, $C_7H_7HN---CS---N(CH_3)C_6H_5$.

p-Tolylsenföl wirkt ebenfalls sehr energisch auf Methylanilin, es löst sich in letzterem unter heftiger Wärmeentwickelung auf und nach kurzer Zeit gesteht das immer dickflüssiger werdende Oel zu einem harten Krystallgemisch, das einmal umkrystallisirt, constant bei 124° schmilzt. Ligroïn, in welchem dieser Thioharnstoff sehr schwer löslich, fällt ihn aus der Benzollösung in kleinen rhombischen Tafeln. Im Uebrigen zeigt auch dieser Thioharnstoff Uebereinstimmung mit dem zuvor beschriebenen Methyldiphenylthioharnstoff. Er dissocirt sich ebenfalls beim Uebertreiben mit Wasserdämpfen in *p*-Tolylsenföl und Methylanilin; dieselben treten im Destillat nur schwierig wieder zusammen, da das Senföl fest ist.

	Ber. für $C_{15}H_{16}N_2S$	Gefunden
S	12.50	12.73 pCt.

Phenyläthyl-*p*-Tolylthioharnstoff, $C_7H_7HN---CS---N(C_2H_5)C_6H_5$.

Aus Aethylanilin und *p*-Tolylsenföl. Dem vorigen ähnlich, nicht so gut krystallisirt als jener. Der Schmp. 90°.

	Ber. für $C_{16}H_{18}N_2S$	Gefunden
S	11.86	12.31 pCt.

Phenylmethyl-*β*-Naphtylthioharnstoff, $C_{10}H_7HN---CS---N(CH_3)C_6H_5$.

Aus Methylanilin und *β*-Naphtylsenföl dargestellt bildet lange, gelbe Nadeln vom Schmp. 127°.

	Ber. für $C_{18}H_{16}N_2S$	Gefunden
S	10.95	11.12 pCt.

Bei Darstellung der beschriebenen trisubstituirten Thioharnstoffe verläuft die Reaktion des Senföls auf das secundäre Amin jedesmal glatt und leicht. Es eröffnet sich demgemäss die Perspective einer grossen Anzahl dieser Thioharnstoffe durch combinirte Einwirkung der verschiedenen Senföle auf die verschiedenen secundären Amine.

Allylsenföl verbindet sich zum Beispiel auch mit Methylanilin unter heftiger Erhitzung zu einer öligen Masse, welche ich indessen

nicht zum Erstarren bringen konnte, und die sich beim Destilliren zersetzt.

Triphenylthioharnstoff, $(C_6H_5)HN—CS—N(C_6H_5)_2$.

Diphenylamin und Phenylsenföl wirken, weder für sich noch in einem hochsiedenden Lösungsmittel (Cumol, Sdp. 165°) tagelang am Rückflusskühler erhitzt, auf einander ein. Erhitzt man dagegen auf ca. 280° mehrere Tage, so bildet sich ein dunkelrothes Oel, welches mit kaltem Alkohol versetzt, geringe Mengen eines gelben, krystallisirten Körpers ausscheidet; selbiger stellt nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol lange, zugespitzte, weisse Nadeln von Triphenylthioharnstoff dar.

	Berechnet für $C_{19}H_{16}N_2S$	Gefunden I.	Gefunden II.	
N	9.21	9.48	—	pCt.
S	10.52	—	10.76	»

Der Triphenylthioharnstoff ist in kaltem Alkohol wenig, in heissem leicht und in heissem Alkali etwas löslich und schmilzt bei 152°. Es ist bemerkenswerth, dass die Schmelzpunkte des Mono-, Di- und Triphenylthioharnstoffs so nahe bei einander liegen:

Monophenylthioharnstoff	schmilzt	bei . . .	154°
Diphenylthioharnstoff	»	» . . .	154°
Triphenylthioharnstoff	»	» . . .	152°,

während der von Bernthsen und Friese[1]) aus Tetraphenylguanidin und Schwefelkohlenstoff dargestellte Tetraphenylthioharnstoff bei 195° schmilzt.

Bei entsprechenden Oxyharnstoffen ist eine derartige Gleichmässigkeit der Schmelzpunkte nicht vorhanden: Mono-, Di-, Tri- und Tetraphenylcarbamid haben die entsprechenden Schmelzpunkte:

144—145°, 235°, 136° und 183°.

Den Triphenylthioharnstoff gedenke ich weiter zu untersuchen.

B. Einwirkung von Phenylisocyanat auf secundäre Amine.

Phenylisocyanat reagirt mit noch grösserer Leichtigkeit als Phenylsenföl auf die in vorhergehenden genannten secundären Amine (Methylanilin, Aethylanilin und Diphenylamin).

Beim Zusammenbringen molecularer Mengen zeigt sich äusserst heftige Wärmeentwickelung: die Flüssigkeitsgemische werden nach

[1]) Bernthsen und Friese, diese Berichte XV, 1531.

kurzer Zeit dickflüssig und erstarren bald zu harten, krystallisirten Massen, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. Es wurden auf diese Weise erhalten:

Methyldiphenylharnstoff, $C_6H_5HN---CO---N(CH_3)C_6H_5$

bildet kleine, strahlige Krystallnadeln, ist ähnlich dem entsprechenden Thioharnstoff sehr löslich in Benzol, Aether, Chloroform, Eisessig und heissem Alkohol, wenig löslich in kaltem Alkohol und heissem Wasser, fast unlöslich in Ligroïn sowie in Alkali und schmilzt bei 104°. Durch Wasserdämpfe wird er nicht wie der entsprechende Thioharnstoff dissocirt, geht aber beim Erhitzen wie dieser bei ca. 203 bis 205° unzersetzt über.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	74.33	73.67	74.19	pCt.
H	6.19	6.63	6.42	»

Aethyldiphenylharnstoff, $C_6H_5HN---CO---N(C_2H_5)C_6H_5$

tritt in grossen, durchsichtigen Prismen vom Schmp. 91° auf:

	Berechnet für $C_{14}H_{16}N_2O$	Gefunden	
N	11.66	12.09	pCt.

Triphenylharnstoff, $C_6H_5HN---CO---N(C_6H_5)_2$

ist bereits durch Einwirkung von Anilin auf Diphenylharnstoffchlorid von Michler[1]) erhalten worden, dessen Angaben ich bestätigt fand.

	Berechnet für $C_{19}H_{16}N_2O$	Gefunden	
C	79.16	78.91	pCt.
H	5.55	5.89	»

C. Einwirkung der Sulfocyansäure auf secundäre Amine.

Die Salze der Rhodanwasserstoffsäure reagiren auf die Chlorhydrate der secundären Amine unter Bildung vorzüglich krystallisirter Verbindungen.

Es wurden die Basen mit Salzsäure auf dem Wasserbade eingedampft und die wässerigen Lösungen der Chlorhydrate mit überschüssiger Rhodankaliumlösung versetzt, dann zur Trockne verdampft, durch wenig Wasser der grösste Theil des Kochsalzes entfernt und der zurückbleibende Thioharnstoff aus Alkohol umkrystallisirt. Auf diese Weise wurden erhalten:

[1]) Michler, diese Berichte IX, S. 398.

Unsymm. Methylphenylthioharnstoff,
$H_2N---CS---N(CH_3)C_6H_5$

krystallisirt aus Alkohol in sehr grossen, dicken, wasserklaren, rhombischen Tafeln; aus heissem Wasser in (bis zolllangen) weissen, zugespitzten Prismen, aus Benzol wird er durch Ligroïn in kleinen Nadeln gefällt, ist in kalter Kalilauge nicht, in siedender etwas löslich. Schmelzpunkt 107°.

	Berechnet für $C_8H_{10}N_2S$	Gefunden I.	II.	
N	16.87	16.94	—	pCt.
S	19.27	—	19.38	»

Unsymm. Aethylphenylthioharnstoff,
$H_2N---CS---N(C_2H_5)C_6H_5$.

Derselbe krystallisirt aus Alkohol in prächtigen, langen, harten Prismen, die schönen Perlmutterglanz zeigen. Schmp. 113°.

	Berechnet für $C_9H_{12}N_2S$	Gefunden
S	17.77	18.24 pCt.

Aus Diphenylaminchlorhydrat und Rhodankalium war unsymmetrischer Diphenylthioharnstoff nicht zu erhalten: vielleicht gelingt der Versuch unter Anwendung der freien Rhodanwasserstoffsäure.

D. Die Einwirkung der Cyansäure auf secundäre Amine

verläuft sehr ähnlich derjenigen der Sulfocyansäure. Die wässrigen Lösungen der Chlorhydrate des Methylanilins und Aethylanilins wurden mit überschüssigem, in Wasser gelöstem Kaliumcyanat bei gewöhnlicher Temperatur zusammengebracht. Es schieden sich sofort grünlich gefärbte Oele ab, welche nach längerem Stehen, besonders in einer Kältemischung, erstarrten. Da indessen die entstehenden Harnstoffe leicht in Wasser löslich sind, so extrahirt man das Oel mit Aether oder Benzol, welche nach dem Verdunsten die betreffenden Harnstoffe in prächtigen Krystallen hinterlassen.

Es sind dies die unsymmetrischen disubstituirten Harnstoffe, die schon Michler[1]) durch Einwirkung von Ammoniak auf die von ihm dargestellten Chloride des Methylphenyl- und Aethylphenylharnstoffes, $Cl---CO---N(CH_3)C_6H_5$ und $Cl---CO---N(C_2H_5)C_6H_5$, zu gewinnen

[1]) Michler, diese Berichte XII, 1166.

hoffte. Er erhielt indessen bei dieser Reaction die tetrasubstituirten Harnstoffe: Dimethyldiphenylharnstoff und Diäthyldiphenylharnstoff von der Zusammensetzung $CO(NRC_6H_5)_2$.

Unsymm. Methylphenylharnstoff, $H_2N\cdots CO\cdots N(CH_3)C_6H_5$, scheidet sich aus Benzol durch Ligroïn, in welchem der Harnstoff selbst in der Hitze nur wenig löslich ist, in sehr grossen, oft bis zolllangen und $^1/_2$ Zoll breiten, äusserst dünnen, gestreiften, fettglänzenden Rhomben ab vom Schmelzpunkt 82°. Sie sind in allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroïn, sehr leicht löslich und unlöslich in Alkali.

Berechnet für $C_8H_{10}N_2O$		Gefunden
N	18.66	18.90 pCt.

Unsymm. Aethylphenylharnstoff, $H_2N\cdots CO\cdots N(C_2H_5)C_6H_5$, bildet thiocarbanilidähnliche, silberglänzende Blättchen, die den Schmelzpunkt 62° zeigen. Dieser Harnstoff ist noch löslicher als der vorige und kann nur dadurch zum Krystallisiren gebracht werden, dass man die wässrige oder Benzollösung vollständig bis zum Syrup eindampft und denselben darnach längere Zeit über Schwefelsäure im Vacuum stehen lässt. Die heisse Ligroïnlösung lässt in der Kälte den Harnstoff allerdings ausfallen, aber nur als sehr schwer erstarrendes Oel, das indessen bei Zusatz eines Kryställchens dieses Harnstoffs fest wird.

Zu dem bereits schon von Michler[1]) aus Diphenylharnstoffchlorid und alkoholischem Ammoniak erhaltenen unsymmetrischen Diphenylharnstoff, $H_2N\cdots CO\cdots N(C_6H_5)_2$, konnte ich durch Einwirkung von cyansaurem Kalium und Diphenylaminchlorhydrat nicht gelangen.

Es sind Untersuchungen im Gange über andere ähnliche Harnstoffe und Thioharnstoffe, sowie über die von den vorigen Harnstoffen sich ableitenden Guanidine, und hoffe ich, in Kurzem Weiteres mittheilen zu können.

---

[1]) Michler, diese Berichte VIII, 1665; IX, 396; vergl. Girard, Wilm, Bl. 25, 251.

482. V. Schroeder: Ueber einige Derivate des Benzylidenphenylhydrazins.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLXI.]
(Eingegangen am 15. August.)

E. Fischer giebt in seiner ersten Abhandlung über das Phenylhydrazin und seine Derivate (Liebig's Ann. 190, 125) an, dass das Hydrazin zwei einwerthige Säureradikale an Stelle zweier basischer Wasserstoffatome aufnehmen könne. Von diesen beiden Wasserstoffatomen gehöre eins mit Sicherheit der Amidogruppe des Hydrazins an. Bezüglich des zweiten habe er nicht die Gewissheit erhalten können, ob es zu der Amidogruppe oder zu der Imidogruppe des Hydrazins gehöre.

Es schien von Interesse, zu versuchen, ob in dem Benzylidenhydrazin, in welchem die beiden Wasserstoffatome der Amidogruppe des Hydrazins nach der von E. Fischer aufgestellten Formel durch die Benzylidengruppe ersetzt sind, ein Säurerest an Stelle des Wasserstoffatoms der Imidogruppe treten könne. Ich behandelte daher das Benzylidenhydrazin mit Benzoylchlorid sowie mit Acetylchlorid, in der Hoffnung, dass unter Entwicklung von Chlorwasserstoff Benzoyl- und Acetylbenzylidenhydrazin entstehen würden. Das Resultat dieser Versuche war wenig befriedigend und bestand wesentlich in Folgendem:

Das Benzylidenhydrazin wird durch die Einwirkung der beiden Säurechloride in eine harzige Masse verwandelt, die in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol leicht löslich ist, durch Ligroïn aus Benzol- oder Aetherlösung ausfällt, durch längeres Auskochen mit Wasser spröde und durch wiederholtes Lösen in Alkohol fast farblos wird. Ein krystallisirendes Einwirkungsproduct konnte jedoch nur mit Acetylchlorid erhalten werden (s. weiter unten).

Benzoylchlorid verwandelte das Benzylidenhydrazin schon bei gewöhnlicher Temperatur schnell in eine schwärzliche Masse, die beim Auskochen mit Wasser grün wurde.

Acetylchlorid löste bei gewöhnlicher Temperatur das Benzylidenhydrazin mit brauner Farbe auf.

Diese Lösung giebt beim Abdampfen des überschüssigen Acetylchlorids auf dem Wasserbade ein schön grün gefärbtes Harz. Giesst man die Lösung in einen Ueberschuss von Wasser, so scheiden sich bisweilen nach längerem Stehen farblose Krystalle ab. Dieselbe krystallisirende Materie kann erhalten werden, wenn man das in Wasser unlösliche Harz in gewöhnlicher kochender Essigsäure löst und den beim Erkalten der Lösung entstehenden Niederschlag noch mehrere Male in Essigsäure löst oder die Lösung mit Thierkohle kocht. Durch zweimaliges Auskochen der Lösung mit Thierkohle und langsames

Erkaltenlassen des Filtrats wurden sehr schöne, lange, farblose Nadeln erhalten, die den constanten Schmelzpunkt 115° besassen und ohne Zweifel mit der später zu beschreibenden Acetylverbindung des Benzylidenhydrazins identisch sind.

Diese Darstellungsweise der Acetylverbindung lieferte jedoch nur eine geringe Ausbeute, in einigen Fällen beim Auskochen der Substanz mit Thierkohle gar nichts, indem die ganze Masse von der Thierkohle eingesogen ward.

Wesentlich besser gelang der Versuch, als ich Benzylidenhydrazin mit der $1^1/_2$—2fachen Menge Essigsäureanhydrid und einem Ueberschuss von frisch geschmolzenem Natriumacetat cá. 3 Stunden lang kochte. Die noch heisse Masse wurde in einen Ueberschuss von Wasser eingegossen, wobei sie krystallinisch erstarrte, das Product durch sorgfältiges Auswaschen mit Wasser von dem Natriumacetat befreit und darauf zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Auf diese Weise konnte wenigstens eine dem halben Gewichte des angewandten Benzylidenhydrazins entsprechende Menge der schön krystallisirten Acetylverbindung erhalten werden. Die Krystalle sind rein weiss und schmelzen bei 115—117°, aus kochendem Wasser krystallisirt bei 119—120°. In kaltem Wasser, Natronlauge, Ammoniak und concentrirter Salzsäure ist die Substanz unlöslich. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich, indem der Geruch des Bittermandelöls auftritt, wird aber durch Wasser grösstentheils scheinbar unverändert wieder ausgefällt.

Die Analyse ergab Werthe, welche auf die Formel

$$C_{15}H_{14}N_2O = C_6H_5NC_2H_3ONCHC_6H_5$$

hinweisen.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	
C	75.63	75.52	75.28	—	pCt.
H	5.88	6.11	6.15	—	»
N	11.76	—	—	11.5	»

Für die Substanz lässt sich mithin folgende Formel aufstellen:

$$C_6H_5 . N(C_2H_3O) . N : CH . C_6H_5 .$$

In gleicher Weise wie das Benzylidenhydrazin liefert das *m*-Nitrobenzylidenhydrazin eine Acetylverbindung.

Das *m*-Nitrobenzylidenhydrazin, welches noch nicht beschrieben zu sein scheint, wurde durch Erwärmen gleicher Mol. Phenylhydrazin und *m*-Nitrobenzaldehyd erhalten. Die Substanz zeigt eine rothe Farbe, welche sich auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol und Kochen mit Thierkohle nicht verliert, und bildet nadelförmige, nicht gut ausgebildete Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 121° liegt. Die Acetylverbindung dieses Körpers wurde analog

der oben beschriebenen erhalten und stellt schöne, gelbliche Nadeln dar, welche bei 170° schmelzen und sich gegen Ammoniak, Natronlauge, concentrirte Salzsäure und concentrirte Schwefelsäure (bei gewöhnlicher Temperatur) ähnlich wie die Acetylverbindung des Benzylidenhydrazins verhalten.

Der Formel $C_{15}H_{13}N_3O_3$ entsprechen folgende Werthe:

	Berechnet	Gefunden
C	63.60	63.93 pCt.
H	4.59	4.7 »
N	14.84	14.74 »

Es ist allerdings nicht nachgewiesen, wohl aber wahrscheinlich, dass das Acetyl den Wasserstoff des Imids und nicht den der Kohlenwasserstoffgruppe ersetzt hat; wenigstens konnte aus dem Benzylidenanilin $C_6H_5.CH:NC_6H_5$ weder durch Acetylchlorid noch durch Essigsäureanhydrid und Natriumacetat eine Acetylverbindung gewonnen werden; vielmehr entstanden bei der Behandlung des Reactionsproductes mit Wasser lediglich Anilin und Benzaldehyd.

---

483. W. Will und K. Albrecht: Ueber einige Pyrogallussäure- und Phloroglucinderivate und die Beziehungen derselben zu Daphnetin und Aesculetin.

[Aus dem Berl. Univers.-Laborat. No. DLXII.]

(Eingegangen am 15. August.)

Die Isomerie der beiden Dioxycumarine des Aesculetins und Daphnetins beruht darauf, dass sie sich von zwei verschiedenen Trioxybenzolen ableiten. Das Daphnetin ist sicher als ein Pyrogallussäurederivat erkannt, dagegen herrschen über die Natur des dem Aesculetin zu Grunde liegenden Trioxybenzols noch Zweifel. Um diese zu lösen und die Frage nach der Natur der Triäthoxybenzoësäure aus Daphnetin zu beantworten, haben wir zunächst gemäss einem früheren Versprechen[1]) die von Pyrogallussäure und Phloroglucin abstammenden Monocarbonsäuren und deren Aethylderivate studirt.

Man kennt zwei Monocarbonsäuren des Pyrogallols, die Gallussäure und die Pyrogallocarbonsäure. Beide lassen sich nicht auf dem gewöhnlichen Wege durch Kochen mit Kaliumhydrat und Jodäthyl

[1]) Diese Berichte XVI, 2115.

äthyliren; es war nothwendig, zuerst die Aethylester dieser Säuren darzustellen, welche leicht nach dem von Schiff[1]) beschriebenen Verfahren erhalten wurden.

I. Aethylirung der Gallussäure.

Der Aethylester der Gallussäure ist schon bekannt.[2]) Es ist ein aus Wasser in derben, wohlausgebildeten Prismen krystallisirender Körper, welcher noch $2^1/_2$ Moleküle Wasser enthält, das er beim Trocknen bei 100° leicht verliert. Die Substanz ist unzersetzt sublimirbar und ihre Lösungen zeigen noch die Farbenreactionen der Gallussäure.

Die Ueberführung dieses Esters in eine vollständig äthylirte Verbindung gelingt leicht auf folgendem Wege:

Triäthylgallussäureäthylester, $C_6H_2(OC_2H_5)_3COOC_2H_5$.

10 g des wasserfreien Gallussäureäthylester werden mit 8.5 g Kaliumhydrat und 23.6 g Jodäthyl in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler bis zum Eintritt der neutralen Reaction gekocht, der Alkohol alsdann abdestillirt, der Rückstand in Aether aufgenommen und die ätherische Lösung so lange mit verdünntem Alkali geschüttelt, bis letzteres nicht mehr gefärbt wird. Nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt der triäthylirte Gallussäureäther als weisse Krystallmasse zurück. Die Verbindung ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich und wird aus ihrer alkoholischen Lösung durch Wasser in glänzenden, bei 51° schmelzenden Krystallnadeln gefällt.

Analyse:

	Ber. für $C_{15}H_{22}O_5$		Gefunden
C_{15}	180	63.83	64.12 pCt.
H_{22}	22	7.80	7.93 »
O_5	80	28.37	— »
	282	100.00	

Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird dieser Ester leicht verseift. Nach dem Abdunsten des Alkohols erhält man durch Zusatz von Salzsäure die

Triäthylgallussäure, $C_6H_2(OC_2H_5)_3COOH$,

als voluminösen krystallinischen Niederschlag. Die Säure ist nach

[1]) Ann. Chem. Pharm. 163, 217.

[2]) Grimaux, Bull. d. l. Soc. chim. 2, 94. — Ernst und Zwenger, Ann. Chem. Pharm. 159, 128. — Etti, diese Berichte XI, 1882.

einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol rein, schmilzt bei 112° und giebt bei der Analyse die folgenden Zahlen:

	Ber. für $C_{13}H_{18}O_5$		Gefunden
C_{13}	156	61.42	61.28 pCt.
H_{18}	18	7.09	7.29 »
O_5	80	31.49	— »
	254	100.00	

Schwer in kaltem, leichter in heissem Alkohol löslich, lässt sie sich aus letzterem umkrystallisiren. Im Gegensatz zu der Gallussäure zeigt sie, wie zu erwarten war, mit Eisensalzen keine Farbenreactionen mehr. Die neutrale Lösung des Ammoniaksalzes gibt mit Kupfersalzen einen hell grünblauen, mit Blei- und Zinksalzen einen weissen Niederschlag.

Analysirt wurde:

1. Das Silbersalz, welches man durch Fällen mit Silbernitrat als voluminösen Niederschlag erhält, der sich nur wenig in kaltem, reichlicher in heissem Wasser löst und aus siedendem Wasser umkrystallisirt werden kann.

	Ber. für $C_{13}H_{17}O_5Ag$	Gefunden
Ag	29.92	29.51 pCt.

Das Salz schmilzt bei etwa 200° und zersetzt sich dabei unter Abspaltung von Kohlensäure, während gleichzeitig der Triäthyläther des Pyrogallols entsteht.

2. Das Barytsalz, welches beim Kochen der Säure mit Wasser und kohlensaurem Baryt und Eindampfen des Filtrats als in Wasser sehr leicht lösliche Krystallhaut erhalten wird.

	Ber. für $(C_{13}H_{17}O_5)_2Ba$	Gefunden
Ba	21.31	21.45 pCt.

II. Aethylirung der Pyrogallocarbonsäure.

Die Pyrogallocarbonsäure ist von uns genau nach dem von Senhofer und Brunner[1]) angegebenen Verfahren aus Pyrogallussäure und Ammoniumcarbonat dargestellt worden und wir können alles, was diese beiden Forscher über die Eigenschaften dieser Säure mittheilen, bestätigen. Löst man diese Säure in Alkohol und sättigt die alkoholische Lösung mit Salzsäure, so erhält man nach dem Neutralisiren mit Baryumcarbonat und Abdampfen zur Trockne durch Ausziehen mit Aether eine Lösung, welche beim Abdestilliren den

Pyrogallocarbonsäureäthylester, $C_6H_2.(OH)_3.COOC_2H_5$,

zurücklässt. Die Ausbeute ist im Gegensatz zu der bei der Esterificirung der Gallussäure erhaltenen sehr gering (etwa 5—10 pCt. der

[1]) Monatsh. f. Chem. 1880, p. 460.

angewandten Pyrogallocarbonsäure), ohne dass wir einen Grund für dieses verschiedene Verhalten angeben können. Die Krystallmasse ist nicht in kaltem Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether löslich. Sie wird am zweckmässigsten aus heissem Wasser umkrystallisirt und so in bei 86° schmelzenden Krystallen gewonnen, welche noch ein Molekül Krystallwasser enthalten, das sie beim Trocknen im Wasserbade verlieren, indem sie in den bei 102° schmelzenden, wasserfreien Ester übergehen. Da die Verbindung schon bei 100° zu sublimiren beginnt, wurde die Wasserbestimmung durch Trocknen über Schwefelsäure ausgeführt.

Analyse:

	Berechnet für $C_9H_{10}O_5 + H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.
H_2O	8.33	8.31	8.41 pCt.

	Ber. für $C_9H_{10}O_5$		Gefunden
C_9	108	54.55	54.74 pCt.
H_{10}	10	5.05	5.36 »
O_5	80	40.40	— »
	198	100.00	

Die wässrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine grünbraune Farbenreaction, wie sie die Pyrogallocarbonsäure in gleicher Weise zeigt. Dieser Körper verhält sich also dem Gallussäureäthylester ganz analog.

Zur vollständigen Aethylirung wurde genau, wie vorstehend beschrieben worden ist, verfahren. Beim Mischen der alkoholischen Lösung des Aethers mit alkoholischem Kali entsteht ein intensiv grün gefärbter Niederschlag, welcher jedoch allmählich beim Digeriren mit Jodäthyl verschwindet.

Der Triäthylpyrogallocarbonsäureester wurde als ein farbloses, geruchloses, leicht flüchtiges Oel erhalten, welches in Wasser und Alkalien unlöslich, dagegen in Alkohol und Aether leicht löslich ist und dessen Lösungen keine Färbungen mit Eisensalzen mehr zeigen. Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird der Körper leicht und rasch verseift, indem das Kaliumsalz der

Triäthylpyrogallocarbonsäure, $C_6H_2(OC_2H_5)_3COOH$, entsteht. Die Säure scheidet sich auf Zusatz von Säuren zu der wässrigen Lösung des Salzes krystallisirt aus; zur Reinigung wird sie durch Kochen mit kohlensaurem Baryt in das Barytsalz übergeführt und die wieder in Freiheit gesetzte Säure mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Die reine Verbindung zeigt den Schmelzpunkt 100.5°.

Analyse:

	Ber. für $C_{13}H_{18}O_5$		Gefunden
C_{13}	156	61.42	61.65 pCt.
H_{18}	18	7.09	7.12 »
O_5	80	31.49	— »
	254	100.00	

Die neutrale Lösung des Ammoniaksalzes gibt mit Blei-, Zink- und Quecksilbersalzen in Wasser unlösliche Niederschläge, mit Kupfer einen hellblauen, in Ammoniak löslichen Niederschlag.

Das Silbersalz ist eine in Wasser ziemlich lösliche krystallinische lichtbeständige Verbindung, welche sich von dem Silbersalz der Triäthylgallussäure dadurch unterscheidet, dass sie schon bei 130° unter Abspaltung von Kohlensäure und Bildung von Triäthylpyrogallol schmilzt.

Ber. für $C_{13}H_{17}O_5Ag$		Gefunden
Ag	29.92	30.45 pCt.

Das Barytsalz ist in Wasser etwas schwerer löslich, als das der Triäthylgallussäure, man erhält es beim Einengen des Filtrats von der Abkochung der Säure mit kohlensaurem Baryt als glänzende Krystallhaut.

Ber. für $(C_{13}H_{17}O_5)_2Ba$		Gefunden
Ba	21.31	20.96 pCt.

Wie schon früher[1]) kurz mitgetheilt worden ist, fanden wir diese Säure identisch mit der aus Daphnetin erhaltenen Triäthoxybenzoësäure, woraus hervorgeht, dass in ihr die Carboxylgruppe in der Orthostellung zu einer Hydroxylgruppe steht, demnach der Pyrogallocarbonsäure die Stellung $C_6H_2.\overset{1}{C}OOH.\overset{2}{O}H.\overset{3}{O}H.\overset{4}{O}H$ zukommt.

Nachdem auf diese Weise die aus der Pyrogallussäure erhaltenen Derivate mit den Daphnetinabkömmlingen identificirt worden waren, wurde versucht, auf analogem Wege von dem Phloroglucin ausgehend, zu den entsprechenden Verbindungen zu gelangen.

Von dem Phloroglucin sich herleitende Carboxylderivate sind noch nicht bekannt. Nach unseren heutigen Anschauungen lässt sich, da dasselbe als das symmetrische Trioxybenzol aufgefasst wird, nur eine Trioxybenzoësäure erwarten. Wir haben zu ihrer Darstellung den von Senhofer und Brunner angegebenen Weg eingeschlagen. Sehr erschwert wurde diese Untersuchung dadurch, dass es nicht leicht ist, grössere Mengen ganz reinen Phloroglucins zu erhalten. Die Methode von Barth und Schreder[2]) liefert stets ein Präparat, welches, auch wenn es schon den richtigen Schmelzpunkt hat, diresorcinhaltig ist, besonders wenn die Schmelzen in grösserem Maassstabe ausgeführt werden, eine Erfahrung, welche auch Benedikt und Julius[3]) mittheilen. Von diesem Körper ist das Phloroglucin nur äusserst schwierig durch Umkrystallisiren ganz zu befreien. Erst nachdem wir eine

[1]) Diese Berichte XVI, 1090.
[2]) Diese Berichte XII, 503.
[3]) Monatsh. f. Chem. V, 177.

beträchtliche Quantität ganz reinen Phloroglucins aus Hesperidin[1]) dargestellt und dieses der angegebenen Reaction unterworfen hatten, gelang es, in die Natur der dabei entstehenden Verbindungen einen klaren Einblick zu gewinnen resp. die verschiedenen, aus unreinem Phloroglucin sich bildenden Säuren von einander zu trennen.

Phloroglucinmonocarbonsäure.

Genau der Vorschrift der beiden genannten Forscher folgend, wurden 1 Theil reinen Phloroglucins mit 4 Theilen Kaliumbicarbonat und 4 Theilen Wasser im zugeschmolzenen Rohre 13 Stunden lang bei 130° digerirt. Bei Anwendung von Ammoniumcarbonat erhielten wir keine günstigen Resultate. Das Reactionsprodukt wird in verdünnte Salzsäure eingetragen und mit Aether ausgeschüttelt. Der abgetrennte Aether wird alsdann mehrmals mit Natriumbicarbonatlösung durchgeschüttelt, wobei die gebildete Säure dem Aether entzogen wird, während Reste noch unveränderten Phloroglucins darin zurückbleiben. Die wässrige Lösung wird angesäuert, wobei, wenn nicht zu viel Wasser angewandt war, eine beträchtliche Krystallausscheidung stattfindet. Am zweckmässigsten wird die Lösung sammt den ausgeschiedenen Krystallen mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren desselben bleibt die Säure krystallisirt zurück. Sie ist sehr leicht löslich in Aether, löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol und wenig löslich in kaltem Wasser. Beim vorsichtigen Erwärmen wird sie auch von Wasser leicht aufgenommen, aber schon unter dem Siedepunkt des Wassers beginnt plötzlich Kohlensäureentwickelung, und nach kurzem Kochen enthält die Flüssigkeit nur noch Phloroglucin.

Die auf dem oben beschriebenen Wege dargestellte Säure ist noch wasserhaltig, und zwar entsprechen die durch die Analyse gefundenen Zahlen der Zusammensetzung:

$$C_7 H_6 O_5 + H_2 O.$$

	Ber. für $C_7H_6O_5 + H_2O$		Gefunden
C_7	84	44.68	44.64 pCt.
H_8	8	4.26	4.48 »
O_6	96	51.06	— »
	188	100.00.	

Durch Trocknen bei 100° wird die Säure sehr rasch wasserfrei, doch lässt sich so der Wassergehalt aus dem Gewichtsverlust nicht genau bestimmen, da auch die Krystalle bei dieser Temperatur, wenn

[1]) Das leicht in grosser Menge zu beschaffende Hesperidin (siehe diese Berichte XIV, 946) ist nach unserer Erfahrung ein zweckmässiges Ausgangsmaterial für die Darstellung ganz reinen Phloroglucins.

schon nur ganz allmählich, Kohlensäure verlieren. Derselbe wurde daher durch Auffangen des Wassers im Chlorcalciumrohr, während die Säure im trocknen Luftstrom bei 100—110° erhitzt wurde, ermittelt.

	Ber. für $C_7H_6O_5 + H_2O$		Gefunden
H_2O	9.57		9.95 pCt.

Dass sich die Verbindung beim Kochen mit Wasser vollständig in Phloroglucin und Kohlensäure spaltet, wurde durch einen besonderen Versuch nachgewiesen, in welchem die Kohlensäure in Barytwasser aufgefangen und als kohlensaurer Baryt gewogen, und das entstandene Phloroglucin durch Verdunsten der wässrigen Lösung zurückgewonnen und nach dem Trocknen bei 100° bestimmt wurde. Für $C_6H_7O_3 + H_2O$ wurden berechnet 67.03 pCt. Phloroglucin und 23.40 pCt. Kohlensäure, während 66.41 pCt. Phloroglucin und 21.70 pCt. Kohlensäure gefunden wurden. Der Verlust erklärt sich wohl aus dem Umstande, dass es schwer ist, alle Kohlensäure aus der wässrigen Lösung durch Kochen überzutreiben. Der beim Verdunsten der wässrigen Lösung bleibende Rückstand zeigte alle Eigenschaften des reinen Phloroglucins. Seine Lösung hat einen rein süssen Geschmack, während die der Säure herb zusammenziehend sehr ähnlich der Gallussäure schmeckt.

Zum Ueberfluss wurde eine Analyse des Rückstandes ausgeführt.

	Ber. für $C_6H_6O_3$		Gefunden
C_6	72	57.14	57.30 pCt.
H_6	6	4.76	4.75 »
O_3	48	38.10	— »
	126	100.00.	

Die Phloroglucincarbonsäure ist in ihrem Aussehen und ihrem Verhalten der Gallussäure und der Pyrogallocarbonsäure sehr ähnlich. Uebersättigen mit Kalilauge bei Zutritt von Luft bewirkt Braunfärbung, die alkalische Lösung zersetzt sich beim Kochen, so dass auf Zusatz von Säuren kein Niederschlag mehr erfolgt. Mit Eisenchlorid giebt sie eine intensiv blaue Färbung, welche bald in eine schmutzigbraune übergeht. Aehnlich wie die Gallussäure, färbt sie die Haut braun. Mit Blei- und Silbersalzen gibt die wässrige Lösung der Säure weisse Niederschläge. Die Salze der alkalischen Erden sind leicht löslich. Die wässrige Lösung des Barytsalzes zersetzt sich ähnlich wie die des pyrogallocarbonsauren Baryums an der Luft, beim Eindampfen erhält man neben Baryumcarbonat braune, amorphe Flocken. Die Säure zersetzt sich allmählich beim Erhitzen und schmilzt bei 206° (Schmelzpunkt des Phloroglucins).

Bei Versuchen, diesen Körper aus Phloroglucin darzustellen, welches mittelst der Natronschmelze aus Resorcin gewonnen ist, erhält man

ihn stets gemengt mit einer anderen Säure, die in Wasser vollständig unlöslich ist und dadurch von der ersteren getrennt werden kann.

Wird nämlich das Reactionsproduct mit viel Wasser versetzt und dann angesäuert, so bleibt alle Phloroglucinmonocarbonsäure in Lösung und es scheidet sich ein gelblicher, pulveriger Niederschlag ab; derselbe ist, wie die nähere Untersuchung zeigt, eine

Diresorcindicarbonsäure, $\begin{matrix} C_6H_2.(OH)_2.COOH \\ | \\ C_6H_2.(OH)_2.COOH \end{matrix}$.

Die Verbindung ist völlig unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leichter löslich in Aether. Sie zersetzt sich erst oberhalb 300° ohne zu schmelzen. Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Ber. für $C_{14}H_{10}O_8$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C_{14}	168	54.90	54.65	54.97	pCt.
H_{10}	10	3.26	3.54	3.92	»
O_8	128	41.84	—	—	»
	306	100.00.			

Die lufttrockne Säure ist wasserfrei und liefert mit Basen wohl charakterisirte, beständige Salze. Von diesen sind näher studirt:

1. Barytsalz, erhalten durch Kochen der Säure mit Baryumcarbonat, ist eine in schönen, glänzenden Nadeln, in Wasser mässig lösliche Verbindung, welche lufttrocken noch 6 Molecüle Wasser enthält, von denen 5 bei 100°, das letzte bei 150° entweichen.

Ber. für $C_{14}H_8O_8Ba + 6H_2O$		Gefunden
H_2O	19.67	19.77 pCt.
Ba	24.95	24.98 »

2. Kaliumsalz wird aus der Lösung der Säure in Kalilauge durch Einleiten von Kohlensäure in feinen, weissen, in Wasser löslichen Nadeln gefällt.

Ber. für $C_{14}H_8O_8K_2$		Gefunden
K	20.42	20.26 pCt.

3. Silbersalz, aus der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes gefällt, bildet weisse, lichtbeständige Flocken.

Ber. für $C_{14}H_8O_8Ag_2$		Gefunden
Ag	41.54	41.75 pCt.

Reines Diresorcin gab mit Kaliumbicarbonat unter gleichen Bedingungen neben wenig unverändertem Diresorcin ausschliesslich diese Säure. Die Identität wurde durch den Nachweis der Uebereinstimmung aller äusseren Eigenschaften und durch die Analyse des Barytsalzes dargethan.

	Berechnet	Gefunden
Ba	24.95	25.07 pCt.

Auf das verschiedene Verhalten der Diresorcindicarbonsäure und der Phloroglucincarbonsäure lässt sich ein einfaches Verfahren zur Reinigung des Phloroglucins von ihm noch beigemengtem Diresorcin gründen. Der Process der Ueberführung des Phloroglucins in das Carboxylderivat giebt nahezu die berechnete Ausbeute; ebenso ist die auf die Unlöslichkeit in Wasser gegründete Abscheidung der Diresorcindicarbonsäure eine vollständige. Geringe Mengen unveränderten Phloroglucins und Diresorcins (bis zu 5 pCt.) bleiben bei der Behandlung der aetherischen Lösung der Säure mit Natriumbicarbonat im Aether zurück. Die Phloroglucincarbonsäure aber liefert beim Abkochen der wässrigen Lösung reines Phloroglucin.

Ob, wie dies bei der Darstellung der Pyrogallocarbonsäure der Fall ist, neben der Phloroglucinmonocarbonsäure eine Dicarbonsäure entsteht, können wir noch nicht definitiv entscheiden.

Bei der Verarbeitung grösserer Mengen von Phloroglucin haben wir, genau dem Verfahren von Senhofer und Brunner folgend, ein in Wasser unlösliches Barytsalz erhalten, welches beim Zersetzen mit Salzsäure eine der Phloroglucinmonocarbonsäure sehr ähnliche Säure ergab, die vielleicht eine Dicarbonsäure ist. Sie spaltet sich auch beim Kochen mit Wasser in Kohlensäure und Phloroglucin, die Analysen haben aber bis jetzt zu keinem bestimmten Resultate geführt.

Vor allem lag nun in unserer Absicht, die Monocarbonsäure des Phloroglucins zu äthyliren, um so zu einer Triäthoxybenzoësäure zu gelangen, welche mit der Triäthylgallussäure und der Triäthylpyrogallocarbonsäure isomer, mit der Triäthoxybenzoësäure aus Aesculetin vielleicht identisch wäre.

Um zunächst den Ester zu erhalten, wurde die Säure in Alkohol gelöst und mit Salzsäuregas gesättigt. Nach dem Verdunsten des Alkohols hinterblieb eine braune, ölige, angenehm riechende Masse, die bald erstarrte und nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser in schneeweissen, langen, glänzenden Nadeln erhalten wurde. Diese Substanz ist aber nicht der erwartete Ester der Phloroglucinmonocarbonsäure; dagegen spricht der Umstand, dass Kochen mit alkoholischem Kali ihn gänzlich unverändert lässt und dass der Körper die Farbenreactionen, welche Phloroglucin mit Eisenchlorid zeigt, nicht mehr gibt. Die Analyse gab in der That Zahlen, welche nicht auf einen solchen Ester stimmen, sondern zeigen, dass der neue Körper

Diäthylphloroglucin

ist.

Ber. für $C_6H_3.OH.(OC_2H_5)_2$			Gefunden
C_{10}	120	65.93	66.13 pCt.
H_{14}	14	7.69	7.78 »
O_3	48	26.38	— »
	182	100.00	

Die Verbindung lässt sich aus verdünntem Alkohol oder aus Wasser umkrystallisiren, löst sich leicht in ätzenden Alkalien und fällt aus dieser Lösung unverändert wieder aus. Sie destillirt unzersetzt und kann mit Wasserdämpfen, wenn auch nur langsam übergetrieben werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 75°.

Die Phloroglucinmonocarbonsäure giebt demnach unter dem Einfluss der Salzsäure in alkoholischer Lösung Kohlensäure ab, so dass die Darstellung des Säureesters auf diesem Wege nicht zu erreichen war. Auch Kochen mit Jodäthyl und Kaliumhydrat, sowie der Versuch das Silbersalz mit Jodäthyl umzusetzen, hat bis jetzt nicht zum Ziele geführt.

Die ursprüngliche Absicht, zu einer Triäthoxybenzoësäure zu gelangen, liess sich demnach nicht durchführen.

Deshalb wurde die Lösung der Frage nach der Natur des Phenols im Aesculetin nochmals durch Zurückgehen auf das Triäthylphenol angestrebt.

Durch Kochen des Phloroglucins mit Kaliumhydrat und Jodäthyl erhält man, wie schon Benedikt[1]) gezeigt hat und wir durch mehrfach wiederholte Versuche bestätigen können, ein in Alkali unlösliches Oel von characteristischem, aromatischem Geruch; es gelang aber nicht, hieraus einen einheitlichen Körper zu gewinnen. Weder durch Fractioniren, noch durch Destillation mit Wasserdämpfen, wobei das Oel leicht übergeht, noch durch langsames Verdunsten alkoholischer oder ätherischer Lösungen konnte man einen krystallisirten Körper erhalten.

Dies gelingt aber leicht, wenn man von dem reinen Diäthylphloroglucin ausgeht. Diese aus der Phloroglucinmonocarbonsäure dargestellte Verbindung war offenbar aus dem bei der Zersetzung der Säure zuerst entstandenen Phloroglucin gebildet und musste daher auch aus reinem Phloroglucin auf gleichem Wege erhalten werden können. Der Versuch hat dies bestätigt; man erhält denselben Körper als wesentlichstes Product beim Einleiten von Salzsäure in eine alkoholische Phloroglucinlösung.

Diese Verbindung lässt sich leicht weiter äthyliren.

Triäthylphloroglucin, $C_6H_3(OC_2H_5)_3$.

1 Theil Diäthylphloroglucin, 0.3 Theile Kaliumhydrat und 1 Theil Jodäthyl werden in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler bis zur neutralen Reaction gekocht, der Alkohol abdestillirt, das zurückbleibende Oel mit verdünnter Natronlauge versetzt und mit Wasser-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 178, 97.

dämpfen übergetrieben. Man erhält ein farbloses, rasch erstarrendes Oel, welches aus alkoholischer Lösung durch Zusatz von Wasser in schönen Krystallen gefällt wird. Dieselben sind unlöslich in Alkali und Wasser, äusserst leicht löslich in Alkohol und Aether und zeigen den constanten Schmelzpunkt 43°.

Analyse:

	Ber. für $C_6H_3(OC_2H_5)_3$		Gefunden	
C_{12}	144	68.57	69.16	68.39 pCt.
H_{18}	18	8.57	8.71	— »
O_3	48	22.86	—	— »
	210	100.00.		

Der Abbau der aus dem Aesculetin gewonnenen Triäthoxybenzoësäure durch trockene Destillation des Kalksalzes dieser Säure hat ebenfalls zu einem neutralen, dem besprochenen Triäthyläther des Phloroglucins sehr ähnlichen Körper geführt.

Um eine genauere Vergleichung beider zu ermöglichen, haben wir den letzteren nochmals in einer etwas grösseren Menge dargestellt. Das bei der Destillation des Kalksalzes der Triäthoxybenzoësäure aus Aesculetin übergehende, dunkel gefärbte Oel wird durch Destillation mit Wasserdämpfen als vollständig farblose Flüssigkeit erhalten, welche namentlich beim Abkühlen mit etwas Eis erstarrt. Die Analyse der vorsichtig abgepressten Krystalle lässt keinen Zweifel, dass ein Triäthoxybenzol vorliegt.

	Ber. für $C_6H_3(OC_2H_5)_3$		Gefunden
C_{12}	144	68.57	68.55 pCt.
H_{18}	18	8.57	8.54 »
O_3	48	22.86	— »
	210	100.00.	

Dasselbe schmilzt bei 34°[1]) und dieser Schmelzpunkt bleibt bei mehrfachem Umkrystallisiren constant.

Darnach ist dieser Körper nicht identisch mit dem Triäthyläther des Phloroglucins. Es sind also drei verschiedene Körper von der Zusammensetzung $C_6H_3(OC_2H_5)_3$ bekannt, und nach unseren Theorien sind auch nur drei solche möglich. Davon sind zwei sicher identificirt, der eine als Pyrogallussäure-, der andere als Phloroglucintriäthyläther. Somit kann der bei 34° schmelzende Aether wohl nur als Triäthylderivat des Oxyhydrochinons angesehen werden. Die frühere Annahme, das Aesculetin leite sich vom Phloroglucin ab, wird hierdurch nicht bestätigt; man ist vielmehr genöthigt, das Oxyhydrochinon als das dem Aesculetin zu Grunde liegende Phenol zu betrachten, eine

[1]) Nicht bei 57°, wie diese Berichte XVI, 2115 aus Versehen angegeben ist.

Ansicht, welche auch kürzlich von H. v. Pechmann und Welsh[1]) aus dem Umstand gefolgert worden ist, dass Phloroglucin und Aepfelsäure kein Aesculetin gibt und dass das aus Acetessigäther und Phloroglucin entstehende, in der Seitenkette methylirte Cumarin mit dem Aesculetin keine Aehnlichkeit hat. Ein näheres Studium des leider noch schwer zu beschaffenden Oxyhydrochinons muss dies bestätigen.

---

484. Georg Peine: Ueber einige Derivate des Zimmtaldehyds.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLXIII; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.]

Während der Benzaldehyd häufig der Gegenstand des eifrigsten Studiums gewesen ist, kennt man von dem Zimmtaldehyd verhältnissmässig nur wenige Abkömmlinge. Die im Folgenden beschriebenen, auf Veranlassung des Hrn. Prof. Tiemann angestellten Versuche zielen darauf ab, einen Beitrag zur weiteren Charakterisirung der nächsten Abkömmlinge des Zimmtaldehyds zu liefern.

Die Arbeiten Laurent's[2]) über das Hydrobenzamid und dessen Umwandlungsproducte, das »Amarin und Lophin«, die später von anderen Chemikern weiter erforscht worden sind, forderten dazu auf, analoge Derivate des Zimmtaldehyds darzustellen und näher zu untersuchen. Ich habe zunächst Laurent's Versuche über die Einwirkung von Ammoniak auf den Zimmtaldehyd wieder aufgenommen.

Ehe ich auf die betreffenden Versuche näher eingehe, beschreibe ich das Verfahren, dessen ich mich bei der Reindarstellung von Zimmtaldehyd aus Zimmtöl bedient habe.

Darstellung des Zimmtaldehyds.

Es wurden 50 Theile Zimmtöl in alkoholischer Lösung mit 90 Theilen einer fünfzigprocentigen Natriumbisulfitlösung geschüttelt und die entstandene krystallinische Verbindung nach dem Waschen mit Alkohol durch verdünnte Schwefelsäure wieder zerlegt. Auf 100 ccm der angewandten Natriumbisulfitlösung brachte man 40 ccm concentrirte Schwefelsäure, verdünnt mit dem gleichen Volum Wasser

---

[1]) Diese Berichte XVII, 1646.

[2]) Laurent, Ann. Chem. Pharm. 21, 130.

in Anwendung. Der mit Wasserdämpfen übergetriebene Aldehyd wurde in Aether aufgenommen und nach dem Absieden des Aethers im luftverdünnten Raume fractionirt. Unter gewöhnlichem Atmosphärendruck zersetzt sich der Zimmtaldehyd beim Erhitzen zum grössten Theil schon unterhalb seines Siedepunktes, während er bei einem um 740 mm verminderten Druck bei 128—130° C. als ein hellgelbes Oel destillirt.

Einwirkung von Ammoniak auf Zimmtaldehyd.

Hydrocinnamid, $(C_6H_5.CH.CH.CH)_3N_2$.

In analoger Weise, wie Laurent das Hydrobenzamid darstellte, hat er durch Einleiten von Ammoniak in Zimmtöl ein Hydrocinnamid erhalten[1]), für welches er die Formel, $C_{27}H_{24}N_2$, aufstellte. Als ich diesen Versuch wiederholte, trat jedoch eine derartige Verharzung ein, dass das weitere Operiren mit dem erhaltenen Reactionsproduct schwierig war. Um zu dem Hydrocinnamid zu gelangen, habe ich von dem reinen Zimmtaldehyd ausgehen müssen.

Zimmaldehyd wurde in dem drei- bis vierfachen Volum absoluten Alkohols gelöst und unter Abkühlung der Einwirkung getrockneten Ammoniaks ausgesetzt. Nach etwa zweistündigem Einleiten wurde die nunmehr hellroth gefärbte Flüssigkeit längere Zeit an der Luft sich selbst überlassen. Nach Verlauf von 24 Stunden schied sich ein Krystallbrei aus, welcher auf ein Filter gebracht, mit verdünntem Alkohol ausgewaschen und dann mehrfach aus diesem Lösungsmittel umkrystallisirt wurde. Ich erhielt schöne, weisse, bei 106—108° C. schmelzende Nadeln.

Die wiederholt ausgeführten Analysen gaben keine auf die Formel $C_{27}H_{24}N_2$ scharf stimmende Zahlen.

Ich erhielt, um das Resultat einiger Analysen anzuführen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
C	84.42	84.49	84.15	—	—	—	pCt.
H	7.31	6.99	6.93	—	—	—	»
N	—	—	—	7.88	8.13	7.06	» ,

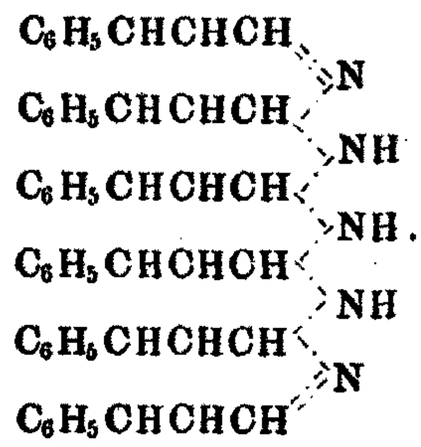
während die Theorie:

C_{27}	86.17	—	pCt.
H_{24}	6.38	—	»
N_3	—	7.45	»

verlangt. Die für Kohlenstoff und Wasserstoff bei vielen Analysen gleichartig gefundenen Werthe stimmen weit besser auf die Formel: $C_{54}H_{51}N_5$. Ein Körper von dieser Zusammensetzung kann aus 6 Mole-

[1]) Laurent, Journ. für pr. Chemie 27, 309.

külen Zimmtaldehyd und 5 Molekülen Ammoniak unter Austritt von 6 Molekülen Wasser entstehen. Die Constitution dieses Körpers könnte man sich folgendermaassen vorstellen:



Die vorstehende Formel verlangt:

C	84.27	—	pCt.
H	6.63	—	»
N	—	9.10	»

Ein derartiges Condensationsproduct wird aus Zimmtaldehyd und Ammoniak vielleicht zunächst gebildet. Es lässt sich daraus jedoch unschwer eine Substanz von der Formel $C_{27}H_{24}N_2$ erhalten. Die Beobachtung, dass aus dem erwähnten Condensationsproduct unter der Einwirkung von Säuren gut krystallisirende Salze sich bilden, führte mich zur Reindarstellung des Hydrocinnamids. Setzt man zu einer alkoholischen Lösung des Condensationsproductes Salzsäure im Ueberschuss, so bildet sich eine voluminöse Masse, die aus dem salzsauren Hydrocinnamid besteht. In Alkohol ist dieses Salz löslich, in Aether dagegen unlöslich. Man kann dieses Verhalten benutzen, um ein reines Product zu erhalten. Versetzt man eine alkoholische Lösung des salzsauren Salzes mit Aether, so krystallisirt dasselbe nach kurzer Zeit in farblosen, platten Tafeln aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 220—221° C. Es ist, wie schon gesagt, in Alkohol, auch in Chloroform löslich, unlöslich dagegen in Wasser, Aether, Benzol und Ligroïn. Bei 100°, auch schon bei mehrtägigem Stehen unter der Luftpumpe über concentrirter Schwefelsäure verwittert das Salz. Dasselbe enthält 3 Moleküle Krystallwasser.

0.4475 g lufttrockne Substanz nahm nach mehrtägigem Stehen unter der Luftpumpe 0.0525 g an Gewicht ab.

Ber. f. $C_{27}H_{24}N_2, HCl + 3H_2O$		Gefunden
H_2O	11.6	11.7 pCt.

Die Chlorbestimmung in der lufttrocknen Substanz ergab:

	Berechnet für $C_{27}H_{24}N_2, HCl + 3H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.
Cl	7.61	7.35	7.47 pCt.

Die Chlorbestimmung in der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

Ber. für $C_{27}H_{24}N_2, HCl$		Gefunden
Cl	8.61	8.67 pCt.

Auch die Elementaranalyse dieses Salzes bestätigte die angenommene Zusammensetzung; ich erhielt dabei folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{27}H_{25}N_2Cl$	Gefunden I.	II.	III.	
C	78.54	78.23	—	—	pCt.
H	6.06	6.57	—	—	»
N	6.79	—	6.70	—	»

Aus dem salzsauren Salze kann die freie Base im reinen Zustande erhalten werden, indem man es in Alkohol löst und zu der heissen Lösung wässeriges Ammoniak fügt. Die Base krystallisirt dann nach kurzer Zeit in schönen, weissen bei 106° schmelzenden Nadeln.

Bemerkenswerth ist die grosse Beständigkeit, welche die beschriebene Verbindung Säuren gegenüber zeigt. So konnte sie durch mehrstündiges Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Paraffinbade auf 240—250° C. nicht gespalten worden. O. Döbner und W. v. Miller[1]) haben gezeigt, dass das Product der Reaction von Anilin auf Zimmtaldehyd unter gleichen Bedingungen in Phenylchinolin übergeht. Eine analoge Umsetzung des Hydrocinnamids zu Chinolin habe ich bislang nicht bewerkstelligen können.

Das salzsaure Hydrocinnamid bildet ein Platindoppelsalz, welches die Zusammensetzung $(C_{27}H_{24}N_2HCl)_2PtCl_4$ zeigt.

Die Analyse ergab:

	Berechnet für $(C_{27}H_{24}N_2HCl)_2PtCl_4$	Gefunden I.	II.
Pt	16.99	16.73	17.06 pCt.

Der Uebelstand, dass immer nur eine geringe Ausbeute der Base auf die soeben beschriebene Weise erhalten wurde und die Beobachtung, dass besonders der Alkohol zur Bildung harzartiger Producte Veranlassung gab, liessen mich Versuche anstellen, Ammoniak auf den Zimmtaldehyd in ätherischer Lösung einwirken zu lassen. Man verfährt dabei zweckmässig so, dass man eine ätherische Zimmtaldehydlösung mit concentrirtem, wässerigem Ammoniak mehrere Wochen unter häufigem Umschütteln stehen lässt. Es bildet sich nach und nach in dem Aether, vorzüglich nach theilweisem Verdunsten desselben ein gelblich gefärbter, aus Nadeln bestehender Krystallbrei, welcher mit Aether gewaschen, farblos wird. Es hat sich das Hydrocinnamid $C_{27}H_{24}N_2$ gebildet, welches durch Ueberführen in das salzsaure Salz, durch Reinigen desselben und durch Zerlegen des Salzes mittelst Ammoniak in reinem Zustande erhalten werden kann. Man bekommt auf diese Weise eine sehr gute Ausbeute an Hydrocinnamid.

[1]) Diese Berichte XVI, 1664.

Versuche, die ausgeführt wurden, um aus dem Hydrocinnamid dem Amarin und Lophin analog zusammengesetze Körper zu erhalten, blieben bislang resultatlos. Durch mehrstündiges Erhitzen der Base im geschlossenen Rohre auf 150° C., entstand eine röthliche, glasige Masse, die in alkoholischer Lösung eine wundervolle Fluorescenz zeigte. Einen zur Analyse geeigneten Körper habe ich daraus bis jetzt nicht isoliren können. Ebenso war es bislang nicht möglich, durch trockne Destillation der Base eine einheitliche Substanz zu erhalten. Das überdestillirte Oel zeigte keinen constanten Siedepunkt und konnte ebensowenig zum Krystallisiren gebracht werden. Das Acroleïnammoniak liefert bei der trocknen Destillation bekanntlich Collidin. Das Hydrocinnamid ist ein Ammoniakabkömmling des phenylirten Acroleïns. Es ist daher immerhin möglich, dass bei der trocknen Destillation des Hydrocinnamids ebenfalls Derivate des Pyridins entstehen. Von diesem Gesichtspunkte aus soll die Untersuchung der erwähnten öligen Producte der trocknen Destillation des Hydrocinnamids fortgesetzt werden.

Einwirkung von Blausäure auf Zimmtaldehyd.

Phenyl-α-oxycrotonsäurenitril,

$$C_6H_5CHCHCH{<}^{OH}_{CN}.$$

Versetzt man Zimmtaldehyd, in wenig Aether gelöst, mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Cyankalium und fügt man unter Abkühlung tropfenweise so lange concentrirte Salzsäure hinzu, bis keine Entwicklung von Blausäure mehr stattfindet, so bildet sich das Nitril der Phenyl-α-oxycrotonsäure. Der Vorgang lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$C_6H_5CHCHCHO + CNH = C_6H_5CHCHCH{<}^{OH}_{CN}.$$

Der ätherische Auszug des Reactionsproductes giebt nach dem Verdunsten des Aethers, besonders leicht auf Zusatz von etwas Ligroïn, eine feste krystallinische Masse, welche durch Lösen in Benzol oder Chloroform und Fällen dieser Lösungen mit Ligroïn in reinem Zustande erhalten werden kann. Der Körper schmilzt bei 75° C., ist in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht löslich, in Ligroïn dagegen unlöslich.

Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_{10}H_9NO$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	75.47	75.33	—	pCt.
H	5.66	5.81	—	»
N	8.80	—	9.38	»

Phenyl-α-oxycrotonsäure,

$C_6H_5CHCHCH{<}^{OH}_{COOH}$.

Durch mehrstündiges Kochen des Phenyl-α-oxycrotonsäurenitrils mit verdünnter Salzsäure am Rückflusskühler erhält man die entsprechende Säure, welche sich beim Erkalten in langen, platten Nadeln ausscheidet. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, schmilzt sie bei 115—116° C. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aether und in heissem Wasser, löst sich schwer in kaltem Wasser.

Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_{10}H_{10}O_3$	Gefunden
C	67.41	67.22 pCt.
H	5.62	5.95 »

In der Lösung ihres Ammoniaksalzes (Löslichkeitsverhältniss 1 : 50) erzeugen Kupfersulfat eine blaugrüne, Bleiacetat und Silbernitrat weisse Fällungen. Das Bleisalz krystallisirt in Nadeln.

Die beschriebene Verbindung ist identisch mit der von Matsmoto[1]) in sehr geringer Menge durch 50—60 stündiges Kochen von 1 Theil Zimmtaldehyd mit 100 bis 150 Theilen Wasser, 5—6 Theilen Blausäure (12 pCt.) und 7 bis 8 Theilen concentrirter Salzsäure erhaltenen Säure.

R. Fittig[2]) hat dargethan, dass die Isophenylcrotonsäure, $C_6H_5{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CO_2H$, bei kurzem Erhitzen über ihren Schmelzpunkt unter Abspaltung von Wasser in α-Naphtol übergeht. Die von mir dargestellte Phenyloxycrotonsäure wird bei längerem Erhitzen über ihren Schmelzpunkt ebenfalls unter Abgabe von Wasser, aber immer nur theilweise, zersetzt, indem die Schmelze gleichzeitig einen deutlich cumarinartigen Geruch annimmt. Aus der Auflösung der Schmelze in überschüssiger Natronlauge wird durch Salzsäure zumeist unveränderte Phenyl-α-oxycrotonsäure gefällt. Reinigt man die alkalische Lösung durch Ausschütteln mit Aether und verjagt danach den in die wässerige Lösung übergegangenen Aether durch Erhitzen, so wird beim Einleiten von Kohlensäure in die Flüssigkeit ein öliger Körper abgeschieden, mit dessen näherer Untersuchung ich noch beschäftigt bin.

Die im Vorstehenden beschriebene Phenyl-α-oxycrotonsäure lässt sich nach dem angegebenen Verfahren ohne Schwierigkeit in jeder beliebigen Menge darstellen. Aus den Orthosubstitutionsproducten derselben sind durch innere Condensation voraussichtlich mannichfaltig verschiedene Verbindungen zu erhalten, welche, insoweit sie zu dem

[1]) Diese Berichte VIII, 1145.
[2]) Diese Berichte XVI, 43.

Chinolin, dem Cumarin u. s. f. in naher Beziehung stehen, ein gewisses Interesse beanspruchen dürfen. Die Phenyl-α-oxycrotonsäure soll daher nach den soeben bezeichneten Richtungen hin im Berliner Universitäts-Laboratorium weiter untersucht werden. Ich selbst habe davon zunächst die folgenden Abkömmlinge dargestellt:

Phenyl-α-oxycrotonsäuremethyläther,

$$C_6H_5CHCHCH{<}^{OH}_{CO.OCH_3}.$$

Phenyl-α-oxycrotonsäure wird in überschüssigem Methylalkohol gelöst und die Lösung unter Abkühlung mit trocknem Salzsäuregas gesättigt. Nach längerem Erhitzen auf dem Wasserbade wird der Alkohol abdestillirt und der gebildete Ester durch Wasser gefällt. Er bildet eine hellgelbe, ätherisch riechende Flüssigkeit und siedet bei etwa 290° C.

Elementaranalyse:

	Ber. für $C_{11}H_{12}O_3$	Gefunden
C	68.75	68.60 pCt.
H	6.25	6.56 »

Phenyl-α-oxycrotonsäureäthyläther,

$$C_6H_5CHCHCH{<}^{OH}_{CO.OC_2H_5}.$$

In analoger Weise wie der Methyläther wurde der Aethyläther gewonnen, eine hellgelbe, bei 295° siedende Flüssigkeit.

Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_{12}H_{14}O_3$	Gefunden
C	69.90	69.58 pCt.
H	6.80	7.14 »

Phenyl-α-anilidocrotonsäurenitril,

$$C_6H_5CHCHCH{<}^{NHC_6H_5}_{CN}.$$

Erhitzt man Phenyl-α-oxycrotonsäurenitril mit der äquivalenten Menge Anilin in alkoholischer Lösung kurze Zeit, so scheidet sich nach dem Erkalten ein Körper ab, welcher aus Alkohol umkrystallisirt bei 130° schmilzt. Das Phenyl-α-anilidocrotonsäurenitril ist in Wasser und Ligroïn unlöslich, löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform.

Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2$	Gefunden I.	II.	III.	
C	82.05	81.88	—	—	pCt.
H	5.99	6.59	—	—	»
N	11.96	—	12.71	12.1	»

Phenyl-α-anilidocrotonsäureamid,

$$C_6H_5CHCHCH{<}^{NHC_6H_5}_{CONH_2}.$$

Das Phenyl-α-anilidocrotonsäurenitril löst sich unter Bildung des entsprechenden Amids in concentrirter Schwefelsäure auf. Giesst man die Auflösung in Wasser, so bleibt das Amid, welches basische Eigenschaften hat, in der sauren Flüssigkeit gelöst, und erst beim Neutralisiren der Schwefelsäure mit Ammoniak erhält man es als einen amorphen, weissen Körper. Aus heissem Wasser krystallisirt es in dünnen Blättchen. Es ist schwer löslich in heissem, unlöslich in kaltem Wasser, Aether und Ligroïn; es löst sich dagegen leicht in Alkohol und Chloroform. Schmelzpunkt 171°.

Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O$	Gefunden.
C	76.19	75.81 pCt.
H	6.35	6.44 »

Phenyl-α-anilidocrotonsäure,

$$C_6H_5CHCHCH{<}^{NHC_6H_5}_{COOH}.$$

Durch mehrstündiges Erhitzen des beschriebenen Amids mit verdünnter Salzsäure bildet sich die correspondirende Säure. Die Flüssigkeit wird nach dem Erkalten filtrirt und die Phenyl-α-anilidocrotonsäure durch vorsichtiges Neutralisiren mit Ammoniak gefällt. Man wäscht den Niederschlag gehörig mit Wasser aus, löst ihn im überschüssigen Ammoniak, filtrirt und fällt die Säure wieder durch vorsichtiges Neutralisiren mit verdünnter Salzsäure. Aus Benzol krystallisirt die Säure in feinen, mikroskopischen Nadeln.

Die Phenyl-α-anilidocrotonsäure ist in Wasser und Ligroïn unlöslich, leicht löst sie sich in Alkohol, Aether und Chloroform, etwas schwerer in Benzol. Der Schmelzpunkt liegt bei 154° C. Die Verbindung besitzt saure und basische Eigenschaften, löst sich daher leicht in Alkalien und Säuren. Die Salze mit Säuren sind wenig charakteristisch. Dagegen scheiden sich aus der neutralen Lösung des Ammoniaksalzes (Löslichkeitsverhältniss 1 : 50) auf Zusatz von Bariumchlorid, Zinksulfat, Bleiacetat und Silbernitrat weisse, krystallinische Niederschläge ab. Kupfersulfat giebt eine grüne Fällung. Das Kupfersalz wie das Calciumsalz krystallisiren in Nadeln.

Die Elementaranalyse ergab:

	Berechnet für $C_{16}H_{15}NO_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	75.89	75.47	— pCt.
H	5.93	6.36	— »
N	5.53	—	5.98 »

Das bei 100° getrocknete Kupfersalz, wurde mit folgendem Ergebniss analysirt:

	Ber. für $(C_{16}H_{14}NO_2)_2Cu$	Gefunden
Cu	11.17	11.05 pCt.

Hr. Prof. Tiemann veranlasst mich, im Anschluss an die vorstehende Untersuchung einige Beobachtungen mitzutheilen, welche Hr. Victor Krszysica bereits vor längerer Zeit im hiesigen Laboratorium gemacht hat und welche weiter zu verfolgen er durch eine Veränderung in seiner Lebensstellung verhindert worden ist.

Synthetische Darstellung des Zimmtaldehyds.

Der Zimmtaldehyd lässt sich ohne Schwierigkeit synthetisch gewinnen, wenn man ein Gemisch von 10 Theilen Benzaldehyd, 15 Theilen Acetaldehyd, 900 Theilen Wasser und 10 Theilen einer 10procentigen Natronlauge unter öfterem Umschütteln bei einer Temperatur von circa 30° 8—10 Tage sich selbst überlässt. Wenn man danach mit Aether ausschüttelt, den Aether abdestillirt und den Rückstand im Vacuumapparat bei 30—40 mm Druck der fractionirten Destillation unterwirft, so geht bei circa 130° nahezu reiner Zimmtaldehyd über. Derselbe ist durch Darstellung des Zimmtaldehydanilids und Zimmtaldehydhydrazids als solcher charakterisirt worden.

Das Zimmtaldehydhydrazid, $C_6H_5CHCHCHN_2HC_6H_5$, wurde dargestellt, indem man Zimmtaldehyd und Phenylhydrazin direct oder in alkoholischer Lösung zusammenbrachte. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wurde die Verbindung in gelben, bei 166° schmelzenden Blättchen gewonnen.

E. Fischer[1]) giebt für diese Verbindung den Schmelzpunkt bei 168° an.

Elementaranalyse:

	Theorie	Versuch	
C_{15}	180	81.08	81.21 pCt.
H_{14}	14	6.31	6.57 »
N_2	28	12.61	— »
	222	100.00.	

Das auf analoge Weise erhaltene Zimmtaldehydanilid:

$$C_6H_5 . CHCHCHNC_6H_5$$

zeigte die von O. Döbner und W. v. Miller[2]) angegebenen Eigenschaften, krystallisirte in gelben, glänzenden, bei 109° schmelzenden

---

[1]) Diese Berichte XVII, 575.

[2]) Diese Berichte XVI, 1665.

Blättchen und ging bei der Digestion mit rauchender Salzsäure bei 200—220° in Phenylchinolin über.

Das Zimmtaldehydanilid ist abweichend von den Anilidverbindungen anderer Aldehyde durch eine bemerkenswerthe Beständigkeit gegen Säuren ausgezeichnet. Bei dem Kochen mit Säuren in wässeriger Lösung werden nur sehr geringe Antheile desselben zu Anilin und Zimmtaldehyd zersetzt. Das Zimmtaldehydanilid löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in concentrirten Säuren, ohne Zersetzung zu erleiden. Auf Zusatz von Wasser werden aus diesen Auflösungen die betreffenden Salze desselben gefällt, welche aus heissem Wasser umkrystallisirt werden können.

Das chlorwasserstoffsaure, salpetersaure und schwefelsaure Salz krystallisiren in schönen gelben Nadeln.

Das Chlorhydrat schmilzt bei 149°, das Sulfat bei 157°. Aus der wässerigen Lösung des Chlorhydrats wird durch Platinchlorid eine schön krystallisirte, nach der Formel: $(C_{15}H_{13}N, HCl)_2PtCl_4$ zusammengesetzte Doppelverbindungen gefällt.

Platinbestimmung:

	Berechnet	Gefunden	
Pt	23.89	23.49	23.72 pCt.

Die Zusammensetzung des schwefelsauren Salzes entspricht der Formel: $(C_{15}H_{13}N)H_2SO_4$.

Schwefelsäurebestimmung:

	Berechnet	Gefunden
H_2SO_4	32.13	31.89 pCt.

---

485. A. Baessler: Ueber einige Derivate des Dimethylhydrochinons.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLXIV; eingegangen am 15. August.]

Bereits vor längerer Zeit hat Hr. Prof. Tiemann mich veranlasst, Versuche anzustellen, um, von Dimethylhydrochinon ausgehend, zu dem damals noch unbekannten, durch die Theorie angezeigten, dritten, mit Pyrogallussäure und Phloroglucin isomeren Trioxybenzol zu gelangen. Verschiedene Umstände haben mich gezwungen, diese Untersuchung mehrfach zu unterbrechen. Trotzdem ich die Versuchsbedingungen in mannichfaltigster Weise modificirt habe, ist es mir nicht gelungen, das angestrebte Ziel zu erreichen. Das gesuchte Trioxybenzol, das Oxyhydrochinon, ist inzwischen auf anderem Wege,

durch Schmelzen von Hydrochinon mit Natronhydrat, von L. Barth und H. Schreder[1]) dargestellt worden. Das Studium der Umwandlungsproducte des Dimethylhydrochinons hat zu ähnlichen Ergebnissen geführt, wie sie R. Nietzki bei der Untersuchung des Diäthylhydrochinons erhalten und schon vor einiger Zeit veröffentlicht hat.[2]) Die Methylverbindungen der Phenole und ihrer Abkömmlinge dürfen, weil sie vielfach natürlich vorkommen, resp. in naher Beziehung zu natürlich vorkommenden Substanzen stehen, immerhin einiges Interesse beanspruchen. Dieser Umstand zumal bestimmt mich, die Resultate meiner Versuche ebenfalls zu veröffentlichen.

Die Nitroderivate des Dimethylhydrochinons sind schon von Habermann[3]) näher beschrieben worden; ebenso hat Mühlhauser[4]) aus dem Mononitrodimethylhydrochinon mittelst Reduction durch Zinn und Salzsäure das Amidodimethylhydrochinon dargestellt. Viel besser ist die Reduction des Nitrodimethylhydrochinons durch Natriumamalgam zu bewerkstelligen.

Lässt man auf eine mit Essigsäure angesäuerte alkoholische Lösung von Mononitrodimethylhydrochinon Natriumamalgam einwirken, so entstehen Azodimethylhydrochinon und Amidodimethylhydrochinon in Verbindung mit geringen Mengen von Hydrazodimethylhydrochinon.

Will man vorwiegend das Amidodimethylhydrochinon darstellen, so hat man dafür Sorge zu tragen, dass die Lösung lange Zeit sauer bleibt. Soll hingegen nur das Azodimethylhydrochinon erhalten werden, so lässt man das Natriumamalgam auf eine mit einigen Tropfen Ammoniak versetzte alkoholische Lösung des Mononitrodimethylhydrochinons einwirken.

Amidodimethylhydrochinon, $C_6H_3.(OCH_3)_2.NH_2$.

Zu einer mit Essigsäure angesäuerten alkoholischen Lösung von Mononitrodimethylhydrochinon fügt man nach und nach in kleinen Mengen Natriumamalgam. Es tritt Gas- und Wärmeentwicklung ein, und die anfangs hellgelbe Flüssigkeit färbt sich dunkelbraun, worauf sie sich trübt. Man lässt das Natriumamalgam so lange einwirken, bis sich an den Wänden des Gefässes rothe Nadeln absetzen und die wieder heller gewordene Flüssigkeit sich auf weiteren Zusatz von Natriumamalgam nicht mehr trübt. Man verdunstet den Alkohol, fügt Wasser hinzu und schüttelt mit Aether aus. Nach dem Verdunsten desselben bleibt ein Gemenge von gelben und rothen Krystallen

---

[1]) Wiener Monatshefte für Chemie IV, 176.
[2]) Liebig's Annalen CCXV, 125.
[3]) Diese Berichte II, 1034—1039.
[4]) Liebig's Annalen CCVII, 254.

zurück, welches man mehrmals mit stark verdünntem Alkohol auskocht. Der Rückstand besteht aus Azodimethylhydrochinon, vermengt mit geringen Mengen Hydrazodimethylhydrochinon. Aus dem Filtrat scheiden sich beim Erkalten schöne Blättchen ab, die aus noch unangegriffenem Mononitrodimethylhydrochinon und aus Amidodimethylhydrochinon bestehen. Man trennt die beiden Körper, indem man sie mit gelinde erwärmtem Wasser übergiesst und Salzsäure unter sorgfältiger Vermeidung eines Ueberschusses hinzufügt. Es bildet sich sogleich salzsaures Amidodimethylhydrochinon, welches in Lösung geht, während der Nitrokörper unangegriffen zurückbleibt. Aus der salzsauren Lösung fällt die Amidobase auf Zusatz von Kalihydrat in schönen, weissen Flocken, die sich jedoch in Berührung mit Luft schnell bräunen. Man saugt sie daher rasch über Asbest ab und krystallisirt sie aus warmem Wasser um, wobei man die Base in schönen, perlmutterglänzenden Blättchen erhält. Die Substanz ist sehr leicht veränderlich, verfärbt sich an der Oberfläche selbst bei sorgfältigem Aufbewahren in einer Stöpselflasche nach einiger Zeit. Im luftverdünnten Raume aufbewahrt, wird sie erst graugrün und zerfällt dann zu einer schwarzen Masse. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt die Verbindung sich sofort, ebenso theilweise bei dem Eindampfen ihrer wässerigen Lösung.

Das Amidodimethylhydrochinon schmizt bei 81—82°. Es ist schwer löslich in kaltem, leichter in warmem Wasser, desgleichen auch in Alkohol, Benzol, Ligroïn und Schwefelkohlenstoff. In warmem Alkohol oder Benzol gelöst, fällt die Base beim Erkalten in braunen Krystallen aus, welche aber nicht den perlmutterähnlichen Glanz der aus Wasser umkrystallisirten Substanz besitzen. Aus Ligroïn erhält man dagegen den Körper in ganz weissen, silberglänzenden Schuppen, die jedoch in dickeren Schichten ebenfalls einen bräunlichen Schimmer zeigen.

Das salzsaure Salz der Base krystallisirt in schönen, weissen Nadeln, die an der Luft verwittern.

Das Platindoppelsalz fällt zwar als schöner, brauner Niederschlag aus, zersetzt sich jedoch vollständig schon beim Abfiltriren.

In der wässerigen Lösung zeigt das Amidodimethylhydrochinon folgende Reactionen:

Kupfersulfat erzeugt zwar keinen Niederschlag, ruft aber eine starke Verfärbung der Lösung nach grünschwarz hervor; Quecksilberchlorid bewirkt einen weisslichgelben Niederschlag, der in Wasser nur sehr schwer löslich ist; Silberlösung wird reducirt und giebt einen Silberspiegel. Eisenchlorid scheidet beim Erwärmen grünliche Blättchen von starkem Metallglanz ab, welche sich in Wasser mit rother Farbe lösen. In Salzsäure gelöst, fallen sie durch Kalihydrat als schwarze Flocken aus.

Die Elementaranalyse des Amidodimethylhydrochinons ergab folgende Zahlen:

	Theorie	Versuch I.	Versuch II.	
C	62.75	62.32	62.73	pCt.
H	7.19	7.27	7.28	»

Acetamidodimethylhydrochinon, $C_6H_3(OCH_3)_2.NH.COCH_3$.

Versetzt man Amidodimethylhydrochinon mit Essigsäureanhydrid, so löst es sich unter heftiger Reaction und starker Verfärbung auf. Kocht man die Lösung einige Zeit und fügt dann unter fortwährendem Umrühren tropfenweise Wasser hinzu, so wird das Acetamidodimethylhydrochinon als ein brauner Niederschlag gefällt. Bei dem Umkrystallisiren scheidet sich die Substanz aus Alkohol in bräunlichen, aus Wasser in weissen, silberglänzenden Schuppen ab.

Elementaranalyse:

	Theorie	Versuch I.	Versuch II.	Versuch III.	
C	61.52	60.96	61.01	—	pCt.
H	6.66	6.92	6.98	—	»
N	7.17	—	—	7.87	»

Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 91°. Derselbe ist in Wasser, Alkohol, Benzol, Ligroin, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löslich.

Nitracetamidodimethylhydrochinon, $C_6H_2(NO_2)(OCH_3)_2.NH.COCH_3$.

Versetzt man eine gesättigte, wässerige Lösung des Acetamidodimethylhydrochinons tropfenweise mit rauchender Salpetersäure, so verfärbt die Lösung sich sogleich bis tiefdunkelbraun; nach und nach wird die Flüssigkeit jedoch wieder heller, und es scheidet sich dabei ein Nitrokörper als ein gelber Niederschlag ab, dessen Menge sich bei Zusatz von Wasser vermehrt. Aus warmem Wasser umkrystallisirt, fällt er in schönen, gelben Flocken aus, welche sich beim Abfiltriren zu einer schleimigen Masse zusammenziehen. In Alkohol löst die Substanz sich mit hellrother, in Benzol mit dunkelrother Farbe. Aus einer in der Wärme gesättigten Lösung in Benzol krystallisirt der Körper beim Erkalten in warzenförmig gruppirten Nadeln, die bei 164° schmelzen.

Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen stimmen mit den von der Formel eines Mononitroacetamidodimethylhydrochinons $C_6H_2(NO_2).(OCH_3)_2.NH.COCH_3$ verlangten Werthen überein.

	Theorie	Versuch I.	Versuch II.	
C	50.00	50.14	—	pCt.
H	5.00	5.34	—	»
N	11.67	—	11.92	»

Dimethylhydrochinontrimethylammoniumjodid, $C_6H_3(OCH_3)_2.N.(CH_3)_3.J$.

Jodmethyl greift das Amidodimethylhydrochinon weder in der Kälte noch unter den beim Methyliren gewöhnlich angewandten Bedingungen an. Ein günstiges Resultat erzielt man jedoch, wenn man folgende Methode befolgt. Man erhitzt 1 g Dimethylhydrochinon und 1 g Jodmethyl in Gegenwart von wenig Methylalkohol im zugeschmolzenen Rohr 5 Stunden lang auf 150°, verdunstet hierauf den Methylalkohol, befreit die in einer dunklen, harzigen Masse zurückbleibenden weissen Nadeln von letzterer durch vorsichtiges Waschen mit absolutem Alkohol und nimmt sie dann in Wasser auf. Nach dem Eindampfen der Flüssigkeit erhält man beim Erkalten das Dimethylhydrochinontrimethylammoniumjodid als schöne, weisse, krystallinische Nadeln, welche bei 202° schmelzen, leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol, schwer löslich in absolutem Alkohol, fast unlöslich in Benzol, Chloroform und Ligroïn sind.

Die Analyse ergab:

	Theorie	Versuch I.	Versuch II.	
C	40.87	40.54	—	pCt.
H	5.57	5.96	—	»
J	39.32	—	39.27	»

Dimethylhydrochinontrimethylammoniumhydroxyd, $C_6H_3.(OCH_3)_2.N.(CH_3)_3.OH$.

Behandelt man das Dimethylhydrochinontrimethylammoniumjodid mit Silberoxyd in Gegenwart von Wasser, so erhält man eine stark alkalische Flüssigkeit. Beim Verdunsten derselben im luftverdünnten Raume schiesst das Dimethylhydrochinontrimethylammoniumhydroxyd in wasserhellen, in Wasser ungemein löslichen Nadeln an.

Das Chlorid $C_6H_3(OCH_3)_2N(CH_3)_3Cl$ krystallisirt ebenfalls in weissen, in Wasser leicht löslichen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 172° liegt.

Versetzt man die salzsaure Lösung mit Platinchlorid, so fällt das Platindoppelsalz als schöner gelber, krystallinischer Körper.

Die Platinbestimmung in dem bei 100° C. getrockneten Salz ergab das nachstehende Resultat:

	Berechnet für $[C_6H_3(OCH_3)_2N(CH_3)_3Cl]_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	24.60	24.53 pCt.

Phenylthioharnstoffabkömmling des Amidodimethylhydrochinons, $CS<^{NH.C_6H_3(OCH_3)_2}_{NH.C_6H_5}$.

Fügt man zu einer gelinde erwärmten alkoholischen Lösung von Amidodimethylhydrochinon Phenylsenföl im Ueberschuss, so scheidet sich nach mehrstündigem Stehen der Dimethylhydrochinonphenylthioharnstoff als weisser Niederschlag ab. Aus Alkohol umkrystallisirt, erhält man ihn in weissen, mikroskopischen Nadeln, welche bei 137° schmelzen; sie sind leicht löslich in warmem Benzol und warmem Alkohol, schwerer löslich in verdünntem Alkohol, unlöslich in Wasser und Ligroin.

In Salzsäure gelöst, fällt der Harnstoff auf Zusatz von Alkalien wieder aus. Mit Salpetersäure erwärmt verharzt er sofort. In verdünnter Schwefelsäure löst er sich auch in der Wärme nur sehr schwer, leicht dagegen in concentrirter Schwefelsäure und fällt aus dieser Lösung beim Verdünnen mit Wasser sogleich wieder aus.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Theorie	Versuch I.	II.	III.	
C	62.50	62.75	62.31	—	pCt.
H	5.56	5.98	5.65	—	»
N	9.72	—	—	10.06	»

Thioharnstoffderivat des Amidodimethylhydrochinons,

$$CS<^{NH.C_6H_3.(OCH_3)_2}_{NH.C_6H_3.(OCH_3)_2}.$$

Man digerirt aequivalente Mengen von Amidodimethylhydrochinon und Kalihydrat in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff mehrere Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade, giesst die Lösung in mit Salzsäure versetztes Wasser, verdampft den Alkohol und filtrirt warm. Es bleibt ein dunkles Oel zurück, welches beim Erkalten zu einer klebrigen Masse erstarrt. Kocht man diese mit stark verdünntem Alkohol aus, so scheidet sich aus dem Filtrat beim Erkalten der Thioharnstoff als flockiger Niederschlag ab. Aus Alkohol umkrystallisirt, erhält man ihn in weissen, mikroskopischen Nadeln. Er schmilzt bei 109°, ist leicht löslich in warmem Alkohol, Benzol, Chloroform, weniger in kaltem Alkohol, schwer löslich in Ligroin, fast unlöslich in Wasser.

Gegen Säuren und Alkalien verhält er sich genau so wie das vorher beschriebene Phenylthioharnstoffderivat.

Durch die Analyse wurde die obige Formel bestätigt:

	Theorie	Versuch I.	II.	III.	
C	58.62	58.17	58.30	—	pCt.
H	5.75	6.19	5.99	—	»
N	8.05	—	—	8.50	»

Azodimethylhydrochinon, $\begin{matrix} C_6H_3(OCH_3)_2N \\ \| \\ C_6H_3(OCH_3)_2N \end{matrix}$.

Das Azodimethylhydrochinon wurde nach zweierlei Methoden dargestellt, die beide gleich gute Resultate gaben:

1. Zu einer mit einigen Tropfen alkoholischen Ammoniaks versetzten und gelinde erwärmten alkoholischen Lösung von Nitrodimethylhydrochinon fügt man nach und nach in kleinen Mengen Natriumamalgam. Es findet sogleich eine heftige Einwirkung statt, die Flüssigkeit verfärbt sich bis tief dunkelbraun und trübt sich darauf. Man lässt das Natriumamalgam so lange einwirken, bis sich beim Erkalten schöne rothe Nadeln aus der Flüssigkeit absetzen und die hell gewordene Flüssigkeit sich auf Zusatz von weiterem Natriumamalgam nicht mehr trübt. Man verdunstet den Alkohol, fügt Wasser hinzu und schüttelt mit Aether aus. Nach dem Verdunsten des letzteren kocht man den Rückstand, um unangegriffenes Nitrodimethylhydrochinon zu entfernen, mit stark verdünntem Alkohol aus. Es bleiben schöne rothe Krystalle zurück, vermengt mit einem weissen Körper, welcher an der Luft bald eine röthlichbraune Färbung annimmt und unzweifelhaft Hydrazodimethylhydrochinon ist. Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure löst sich das Hydrazodimethylhydrochinon vollständig, und man erhält nunmehr die rothen Krystalle des Azodimethylhydrochinons ziemlich rein. Aus Alkohol umkrystallisirt, schiesst die Verbindung in schönen, rothen Nadeln an, die bei 140° schmelzen.

2. Nach Analogie der Darstellung des Azobenzols werden gleiche Mengen von Nitrodimethylhydrochinon und Aetzkali in 8 Theilen starken Alkohols gelöst. In die sich schnell verfärbende Lösung trägt man nach und nach Zinkstaub in kleinen Mengen ein, bis die Flüssigkeit, nachdem man sie zum Sieden erhitzt, farblos wird. Nachdem man heiss filtrirt hat, wobei sich die Lösung durch Oxydation an der Luft wieder röthet, krystallisirt schon beim Erkalten ein Theil der neu gebildeten Substanz aus. Man lässt den Alkohol verdunsten, fügt Wasser hinzu und schüttelt mit Aether aus. Bei dem Abdestilliren des Aethers bleibt ein Gemenge von Nitrodimethylhydrochinon, Azo-

dimethylhydrochinon und Hydrazodimethylhydrochinon zurück, welches auf die früher angegebene Weise getrennt wird.

Das Azodimethylhydrochinon löst sich mit Leichtigkeit in absolutem Alkohol, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Anilin, schwerer in Ligroïn und verdünntem Alkohol, fast gar nicht in Wasser.

Mit concentrirter Salzsäure versetzt, löst sich das Azodimethylhydrochinon mit dunkelblauer Farbe, fällt bei dem Verdünnen der sauren Lösung mit Wasser jedoch unverändert wieder aus. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich anfangs mit violetter Farbe; lässt man die Lösung längere Zeit stehen, so bläut sie sich, bis sie unter theilweiser Zersetzung der Substanz endlich eine grüne Farbe annimmt. Fügt man, so lange die Lösung noch die violette Farbe zeigt, Wasser hinzu, so fällt der Azokörper unverändert wieder aus.

Die Analyse ergab:

	Theorie	Versuch I.	II.	III.	IV.	
C	63.58	63.58	63.51	—	—	pCt.
H	5.96	6.49	6.12	—	—	»
N	9.27	—	—	9.83	9.61	»

Dibromazodimethylhydrochinon,
$C_{16}H_{16}Br_2N_2O_4$.

Löst man Azodimethylhydrochinon in möglichst wenig gelinde erwärmtem, absolutem Alkohol und fügt tropfenweise eine sehr concentrirte Lösung von Brom in Alkohol hinzu, so tritt sogleich eine starke Verfärbung der Flüssigkeit von roth nach schmutziggrün ein, worauf das Dibromazodimethylhydrochinon als rothe krystallinische Masse ausfällt.

Es schmilzt bei 220°, löst sich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht, schwerer in Ligroïn, nur sehr schwer in Alkohol, und fast garnicht in Wasser.

Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, löst es sich mit dunkelvioletter Farbe, Wasser fällt aus dieser Lösung die unveränderte Substanz.

Eine Bestimmung des Broms in der Verbindung führte zu folgendem Werthe:

	Berechnet	Gefunden.
Br	34.63	34.64 pCt.

Hydrazodimethylhydrochinon, $\begin{matrix} C_6H_3(OCH_3)_2NH \\ | \\ C_6H_3(OCH_3)_2NH \end{matrix}$.

Der bei der Darstellung des Azodimethylhydrochinons als Nebenprodukt erhaltene weisse Körper ist jedenfalls Hydrazodimethylhydrochinon. Gegen die gewöhnlichen Lösungsmittel verhält dasselbe sich ebenso wie der Azokörper und ist von diesem nur durch Säuren zu trennen, wobei das Hydrazodimethylhydrochinon sich sogleich in eine Diphenylverbindung umsetzt. Gerade diese den Hydrazokörpern eigenthümliche Umlagerung spricht für obige Annahme, ebenso die folgende Beobachtung: Bei der angegebenen zweiten Darstellung des Azodimethylhydrochinons erhielt ich zuerst eine farblose, alkoholische Flüssigkeit, welche sich an der Luft durch Oxydation schnell röthete. Nun zeigt aber eine alkoholische Lösung des Azokörpers stets eine intensiv dunkelrothe Farbe. In der zunächst entstehenden farblosen Lösung ist daher Hydrazodimethylhydrochinon enthalten, welches durch den Sauerstoff der Luft alsbald zu der Azoverbindung oxydirt wird.

Auch beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische mit Ammoniak versetzte Lösung des Azodimethylhydrochinons schied sich, während die dunkelrothe Flüssigkeit hellbraun wurde, jener weisse Körper ab. Sobald jedoch das Einleiten unterbrochen wurde und ich den ausgeschiedenen Körper von der Flüssigkeit zu trennen suchte, nahm dieselbe die ursprüngliche Farbe wieder an und ich erhielt fast nur Azodimethylhydrochinon zurück.

Dies Alles zeigt, dass wir es hier mit einem Hydrazokörper zu thun haben, der sich in alkoholischer Lösung ungemein leicht zu dem Azokörper oxydirt.

Tetramethoxydiamidodiphenyl, $\begin{matrix} C_6H_2 \langle (OCH_3)_2, NH_2 \\ | \\ C_6H_2 \langle (OCH_3)_2, NH_2 \end{matrix}$.

Anders gestalten sich die Verhältnisse, wenn man die farblose Lösung des Hydrazodimethylhydrochinons, ehe sie sich verfärbt hat, mit concentrirter Salzsäure versetzt. Es krystallisirt dann bei dem Eindampfen der Flüssigkeit das Chlorhydrat des Tetramethoxydiamidodiphenyls in kleinen weissen Nadeln aus. Man löst dieselben in Wasser und fällt durch Alkalien das Tetramethoxydiamidodiphenyl. Dasselbe wird so in hellgelben oder röthlichen, seideglänzenden, filzigen, in der alkalischen Flüssigkeit sich schnell verfärbenden Nadeln erhalten. Wenn man die Verbindung jedoch in Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure löst, die wässerige Lösung des salzsauren Salzes in gelinder

Wärme mit fein gepulverter Thierkohle digerirt, filtrirt und dann Ammoniak hinzufügt, so erstarrt die Flüssigkeit beim Erkalten zu einem schneeweissen Krystallbrei.

Das Azodimethylhydrochinon kann auch direct in die Diphenylverbindung übergeführt werden. Ich benutzte hierzu eine von A. Müller [1]) angegebene Methode. 10 g der Azoverbindung werden mit 100 g Alkohol übergossen und hierzu 100 ccm einer stark sauren Lösung von Zinnchlorür (200 g Zinn in 1 L concentrirter Salzsäure) und einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure gefügt. Nach heftigem Umschütteln lässt man das Ganze mehrere Stunden lang stehen, bis die anfangs stark verfärbte und heiss gewordene Flüssigkeit wieder hell geworden und vollständig erkaltet ist. Man setzt Wasser und etwas Salzsäure hinzu und erhält nunmehr eine vollständig klare Lösung, aus der man die Base mittelst Natronlauge abscheidet. Man hat das Fällungsmittel im Ueberschuss anzuwenden, um die zunächst ebenfalls gefällten Hydrate des Zinns wieder zu lösen.

Das Tetramethoxydiamidodiphenyl schmilzt bei 210°. Es ist leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, heissem Benzol und siedendem Alkohol, nur schwer in Ligroïn und Wasser.

Das salzsaure Tetramethoxydiamidodiphenyl $C_{16}H_{20}N_2O_4, 2HCl$ krystallisirt in kleinen, weissen, sternförmig gruppirten Nadeln, löst sich sehr leicht in Wasser und fast gar nicht in concentrirter Salzsäure.

Versetzt man die Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid, so fällt das Platindoppelsalz, $(C_{16}H_{20}N_2O_4, 2HCl)PtCl_4$, als schöner, gelber Niederschlag aus, der sich an der Luft schnell bräunt.

Die Elementaranalyse des Tetramethoxydiamidodiphenyls gab folgende Zahlen:

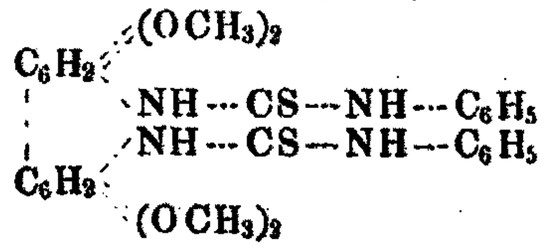
	Theorie	Versuch I.	Versuch II.	
C	63.16	63.36	—	pCt.
H	6.58	6.86	—	»
N	9.21	—	9.40	»

Eine Platinbestimmung in dem bei 100° getrockneten Platindoppelsalz lieferte das nachstehende Ergebniss:

	Berechnet	Gefunden
Pt	27.55	27.43 pCt.

[1]) A. Müller: Ueber die moleculare Umlagerung der Hydrazoverbindungen unter dem Einfluss von Mineralsäuren. Inaugural-Dissertation. Hamburg bei J. H. Meyer.

Phenylthioharnstoffabkömmling des Tetramethoxydiamidodiphenyls,



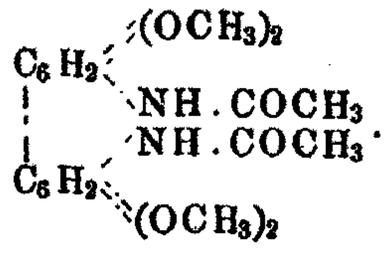
Man löst Tetramethoxydiamidodiphenyl in gelinde erwärmtem Alkohol, setzt Phenylsenföl im Ueberschusss hinzu und erhält das Gemisch einige Zeit bei einer Temperatur von ca. 60°. Beim Erkalten fällt der Phenylthioharnstoffabkömmling des Tetramethoxydiamidodiphenyls in weissen Flocken aus, welche in heissem Alkohol und Benzol löslich, in Ligroïn und Wasser fast unlöslich sind.

Der obige Thioharnstoff schmilzt bei 184°, löst sich in verdünnter Schwefelsäure in der Wärme, in concentrirter schon in der Kälte und fällt bei dem Verdünnen dieser Lösung mit Wasser unverändert wieder aus. In Salzsäure löst sich der Körper nur schwer, mit Salpetersäure verharzt er.

Die Analyse ergab:

	Theorie	Versuch I.	II.	III.	
C	62.72	62.39	—	—	pCt.
H	5.23	5.69	—	—	»
N	9.75	—	9.63	—	»
S	11.15	—	—	11.18	»

Diacetylabkömmling des Tetramethoxydiamidodiphenyls,



Tetramethoxydiamidodiphenyl löst sich bei gelindem Erwärmen in Essigsäureanhydrid mit dunkler Farbe auf. Kocht man die Lösung, so scheidet sich beim Erkalten ein dunkelbrauner krystallinischer Körper ab; tropfenweises Zusetzen von Wasser und fortwährendes Umrühren der Flüssigkeit begünstigt die Abscheidung. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wird die Verbindung in weissen Nadeln erhalten, welche bei 251° schmelzen.

Die Elementaranalyse ergab Werthe, die mit den für das Diacetyltetramethoxydiamidodiphenyl berechneten übereinstimmen.

	Theorie Monoacet-verbindung	Theorie Diacet-verbindung	Versuch I.	Versuch II.	Versuch III.	Versuch IV.	
C	62.43	61.86	62.04	61.82	—	—	pCt.
H	6.36	6.18	6.67	6.48	—	—	»
N	8.09	7.22	—	—	7.62	7.24	»

Die beschriebene Acetverbindung löst sich leicht in warmem Alkohol, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und nur sehr schwer in Ligroïn und Wasser.

Alle Versuche, die Amidogruppe in dem Amidodimethylhydrochinon durch die Hydroxylgruppe zu ersetzen, sind gescheitert und ebenso wenig ist eine Substitution einer oder beider Amidogruppen im Tetramethoxydiamidodiphenyl durch den Wasserrest resp. Wasserreste gelungen.

---

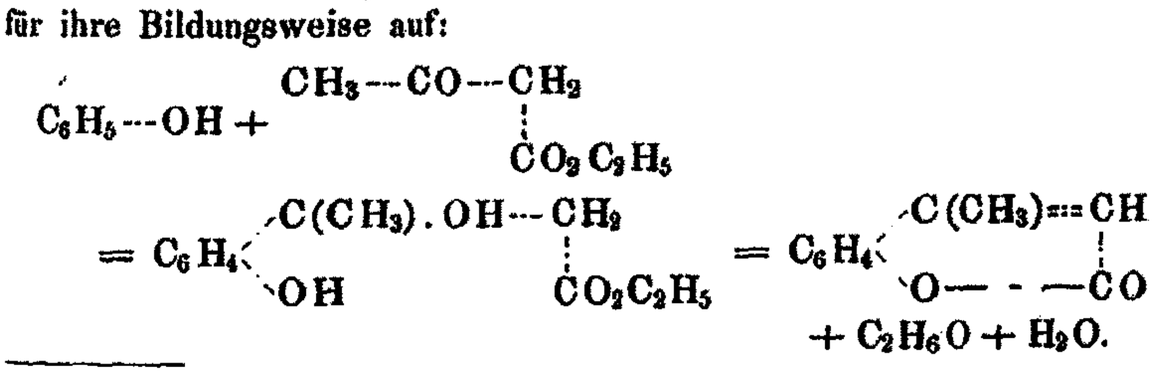
486. H. v. Pechmann und J. B. Cohen: Ueber die Verbindungen der Phenole mit Acetessigäther. Das β-Methylumbelliferon.

[Zweite Mittheilung.]

[Aus dem chem. Laboratorium der Akad. der Wissenschaften zu München.]

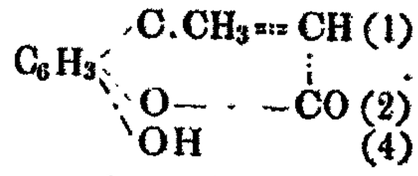
(Eingegangen am 15. August.)

Vor einiger Zeit beschrieben v. Pechmann und Duisberg[1]) eine Reihe von Substanzen, welche sie durch Vereinigung von Phenolen mit Acetessigäther oder einfach substituirten Derivaten desselben in Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure erhalten hatten. Sie betrachteten diese Verbindungen als in der Seitenkette substituirte Cumarine oder Oxycumarine und stellten folgende Gleichungen für ihre Bildungsweise auf:



[1]) Diese Berichte XVI, 2119.

Zu dieser Auffassung wurden sie namentlich durch das Studium des aus Resorcin und Acetessigäther entstehenden Produktes geführt, welches in allen Eigenschaften, so insbesondere in seinem Verhalten gegen Alkalien, die ausgesprochenste Analogie mit einem Oxycumarin, dem Umbelliferon, an den Tag legte und deshalb als β-Methylumbelliferon bezeichnet wurde mit der Zusammensetzung:



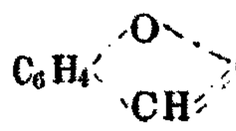
Die eingehende Untersuchung dieses Körpers, an welcher im Einverständnisse mit Hrn. C. Duisberg sich nun Hr. J. B. Cohen betheiligte, hat die Richtigkeit dieser Auffassung in jeder Hinsicht bestätigt, ein Resultat, zu welchem auch die von dem Einen von uns unterdessen beschriebene Cumarinsynthese mittels Aepfelsäure [1]) geführt hatte. Zugleich wurden dadurch sowohl die widersprechenden Angaben von Wittenberg [2]) über die Zusammensetzung des von ihm unter dem Namen Resocyanin beschriebenen β-Methylumbelliferons, als auch die Einwürfe Michael's [3]) gegen unsere Auffassung von der Constitution dieses Körpers widerlegt.

Die wichtigsten Resultate unserer Untersuchung sind, in Kürze zusammengefasst, die folgenden:

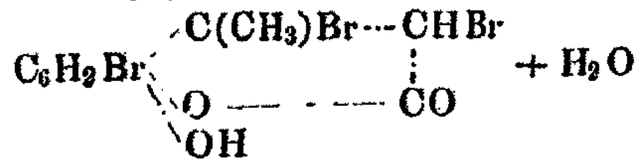
1. Das β-Methylumbelliferon kann auf dem schon von v. Pechmann und Duisberg eingeschlagenen Wege in eine Dioxyzimmtsäure, die β-Methylumbelldimethyläthersäure, $C_6H_3\begin{cases}OCH_3\\OCH_3\\C(CH_3)=CH-COOH\end{cases}$, verwandelt werden, welche durch Oxydation in dieselbe Dimethylresorcylsäure übergeht, welche Tiemann und Will [4]) aus dem Umbelliferon erhalten haben. Es ist dadurch der Nachweis geführt, dass im β-Methylumbelliferon die Seitenketten sich in derselben relativen Stellung befinden wie im Umbelliferon.

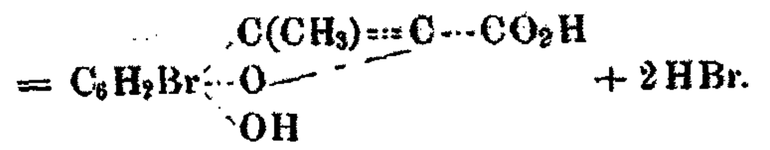
2. Das Cumarin verbindet sich nach Perkin's Versuchen mit Brom zu einem Dibromid, welches durch Behandlung mit alkoholischem Kali unter Bromwasserstoffabspaltung in Cumarilsäure, $C_6H_4\begin{cases}O\\CH\end{cases}C-COOH$, übergeht. Diese Säure, von Fittig und Ebert [5]) näher untersucht, gibt bei der Destillation mit Kalk Cumaron,

[1]) H. v. Pechmann, diese Berichte XVII, 930.
[2]) Journ. f. pract. Chem. [2] 24, 125; 26, 66.
[3]) American chem. Journ. 1883, 434.
[4]) Diese Berichte XV, 2080.
[5]) Ann. Chem. Pharm. 216, 163.



C_6H_4 CH. Da nach den Arbeiten von Will[1]) andere Cumarine ein ähnliches Verhalten an den Tag legen, so wurde auch das β-Methylumbelliferon in dieser Beziehung näher untersucht. Es zeigte sich dabei, dass letzteres im Stande ist, 3 Atome Brom aufzunehmen, von welchen durch Kochen mit alkoholischem Kali zwei eliminirt werden können unter Bildung der der Cumarilsäure entsprechenden Bromoxy-β-Methylcumarilsäure nach der Gleichung:





Die Säure liefert unter geeigneten Bedingungen ein dem Cumaron entsprechendes Spaltungsprodukt.

3. Die Reduktion des Cumarins kann bekanntlich in zweierlei Weise verlaufen, indem unter gleichzeitiger Wasseraufnahme entweder Melilotsäure, $C_9H_{10}O_3$, oder, nach Zwenger[2]), Hydrocumarinsäure, $C_{18}H_{18}O_6$, deren Bildung auf einer pinakonartigen Vereinigung zweier Cumarinmoleküle zu beruhen scheint, entsteht. Das β-Methylumbelliferon lieferte, wie auch schon Michael gefunden hat, bei der Behandlung mit Natriumamalgam nicht das der Melilotsäure, sondern ein der Hydrocumarinsäure entsprechendes Reduktionsprodukt, was nach unseren Versuchen dem Verhalten des β-Methylumbelliferonmethyläthers vollständig entspricht.

4. Je nach den Versuchsbedingungen können in das β-Methylumbelliferon eine oder zwei Nitrogruppen eingeführt werden, es gelingt aber nicht, dieselben durch Hydroxyl zu ersetzen, da die Amidogruppe der durch Reduktion der Mononitroverbindung entstehenden Base durch salpetrige Säure nicht angegriffen wird; durch dieses Reagens findet die Bildung einer Nitrosoverbindung statt.

§ 1. Abbau des β-Methylumbelliferons zu Dimethyl-β-Resorcylsäure.

H. v. Pechmann und Duisberg haben den Methyläther des β-Methylumbelliferons, sowie dessen Ueberführung in die β-Methylumbell-*p*-methyläthersäure, C_6H_3 (C(CH3)=CH···CO2H (1); OH (2); OCH3 (4)),

[1]) Diese Berichte XVI, 2116; XVII, 1085.

[2]) Ann. Chem. Pharm. Spl. 8, 32.

beschrieben und von dieser Säure angegeben, dass sie beim Schmelzen unter Kohlensäureentwickelung Zersetzung erleidet. Wir haben diese Erscheinung näher untersucht und als zweites Spaltungsprodukt nachgewiesen den

Allylresorcinmonomethyläther, $C_6H_3\begin{cases}C(CH_3)=CH_2 & (1)\\ OH & (2).\\ OCH_3 & (4)\end{cases}$

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 5 g reine, krystallisirte Umbellsäure in einem Destillirkölbchen vorsichtig erhitzt. Nachdem die unter heftigem Aufschäumen verlaufende Kohlensäureentwickelung beendet war, destillirte ein nahezu farbloses, angenehm riechendes Oel, welches bei einer Rektification fast vollständig bei 245—250° überging. Analyse und Dampfdichte bestätigten die obige Formel:

	Ber. für $C_{10}H_{12}O_2$	Gefunden
C	73.2	72.7 pCt.
H	7.3	7.1 »
Dichte (H = 1)	164	165

Die mit dem Eugenol isomere Verbindung bildet ein dickflüssiges, in einer Kältemischung nicht erstarrendes Oel, welches mit den meisten Lösungsmitteln mischbar ist; in Wasser ist sie unlöslich. Sie wird von Natronlauge, nicht aber von Sodalösung aufgenommen. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit rothgelber Farbe.

Dimethyl-β-Methylumbellsäuremethyläther,

$C_6H_3\begin{cases}C(CH_3)=CH-CO_2CH_3 & (1)\\ OCH_3 & (2).\\ OCH_3 & (4)\end{cases}$

Zur weiteren Methylirung wurde die Umbellmethyläthersäure mit den berechneten Mengen Natriumalkoholat und Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung 5 Stunden lang im verschlossenen Rohr auf 90° erwärmt, aus dem dann neutral gewordenen Reaktionsprodukte der Holzgeist weggekocht und hierauf nach dem Versetzen mit etwas Natronlauge mit Aether extrahirt. Das nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende Oel destillirte nach wiederholtem Fraktioniren zwischen 310—320° und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Ber. für $C_{13}H_{16}O_4$	Gefunden
C	66.1	65.9 pCt.
H	6.8	6.6 »

Dieser Methyläther erstarrte in einer Kältemischung nicht und war in den gewöhnlichen Lösungsmitteln löslich.

Dimethyl-β-Methylumbellsäure, $C_6H_3\begin{cases}C(CH_3)=CH-CO_2H & (1)\\ OCH_3 & (2).\\ OCH_3 & (4)\end{cases}$

Diese Säure entsteht aus dem oben beschriebenen Aether durch Verseifen mit alkoholischem Kali. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man sie in kleinen, farblosen, bei 145° schmelzenden Nadeln, deren Analyse folgendes Resultat gab:

	Ber. für $C_{12}H_{14}O_4$	Gefunden
C	64.9	64.8 pCt.
H	6.3	6.2 »

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. In der neutralen, ammoniakalischen Lösung der Säure gibt essigsaures Blei einen weissen, käsigen, Kupfervitriol einen hellgrünen, Eisenchlorid einen gelben, amorphen Niederschlag. Das Silbersalz bildet ein weisses, körniges Pulver, das analysirt wurde.

	Berechnet	Gefunden
Ag	32.8	32.4 pCt.

Dimethyl-β-resorcylsäure, $C_6H_3\begin{cases}COOH & (1)\\ OCH_3 & (2).\\ OCH_3 & (4)\end{cases}$

Wird die eben beschriebene Umbellsäure in sehr verdünnter, alkalischer Lösung der Oxydation mit der berechneten Menge übermangansaures Kali unterworfen, so extrahirt Aether aus der stark eingeengten und angesäuerten Reaktionsflüssigkeit ein nach einiger Zeit erstarrendes Oel, welches durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser in Form feiner, weisser Nadeln gewonnen wird. Sie schmelzen bei 107—108° und besitzen Eigenschaften und Zusammensetzung der zuerst von Tiemann und Parrisius dargestellten Dimethyl-β-resorcylsäure.

	Ber. für $C_9H_{10}O_4$	Gefunden
C	59.3	59.1 pCt.
H	5.5	5.6 »

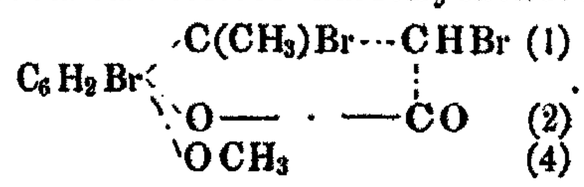
§ 2. Cumarilsäure des β-Methylumbelliferons.

Durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf β-Methylumbelliferon, welches in Chloroform suspendirt ist, entsteht die bereits von Michael analysirte Tribromverbindung, welche auf Grund ihres Verhaltens gegen alkoholisches Kali als β-Methylbromumbelliferon-dibromid, $C_6H_2Br\begin{cases}C(CH_3)Br-CHBr\\ \\ O-\;\cdot\;-CO\\ OH\end{cases}$, bezeichnet werden kann.

Wir haben den Angaben von Michael nur hinzuzufügen, dass diese Verbindung mit verdünnter Sodalösung eine schön violette Reaktion gibt.

Etwas verschieden von dem Umbelliferon verhält sich dessen Methyläther gegen Brom. Während bei ersterem das Halogen auch substituirend in den Benzolkern eintritt, gelingt es bei letzterem leicht, die Reaktion bei der Bildung eines blossen Additionsproduktes festzuhalten.

β-Methylbromumbelliferonmethylätherdibromid,

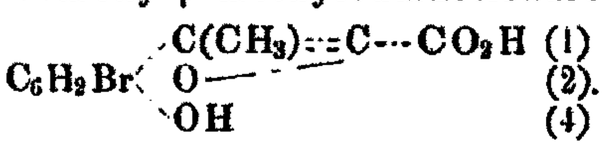


Fügt man zu dem in Chloroform suspendirten Methyläther unter Abkühlung so lange Brom, als Entfärbung stattfindet, so scheidet sich schon während dieser Operation und ohne dass Bromwasserstoffentwickelung stattfindet, die neue Verbindung in Form voluminöser, farbloser Nädelchen ab, welche sofort abfiltrirt und gewaschen werden. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig erhält man farblose Nadeln, welche bei 233—235° schmelzen.

Ber. für $C_{11}H_{10}Br_2O_3$		Gefunden
C	37.7	37.9 pCt.
H	2.8	2.4 »
Br	45.7	46.5 »

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, etwas löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig. Durch Kochen mit alkoholischem Kali werden beide Bromatome eliminirt.

Bromoxy-β-methylcumarilsäure,



Trägt man die feingepulverte Tribromverbindung allmählich in überschüssiges, kochendes, alkoholisches Kali ein, so geht sie unter lebhaftem Aufschäumen und Abscheidung von Bromkalium in Lösung. Versetzt man hierauf mit Wasser, kocht den Alkohol weg und säuert nach dem Erkalten an, so scheidet sich die Cumarilsäure als weiche, mehr oder weniger gefärbte Masse ab, welche bald fest und krystallinisch wird. Zur Reinigung wird die Säure in wenig Natronlauge aufgenommen und durch längeres Einleiten von Kohlensäure in Form eines krystallinischen Natriumsalzes ausgefällt. Wird dasselbe in concentrirter, wässeriger Lösung mit Salzsäure versetzt, so scheidet sich die neue Verbindung als weisser Niederschlag ab, welcher durch Um-

krystallisiren aus verdünntem Alkohol in schöne, farblose Nadeln verwandelt wird.

Ber. für $C_{10}H_7BrO_4$		Gefunden
C	44.2	44.1 pCt.
H	2.6	2.7 »
Br	29.5	29.1 »

Die Substanz schmilzt bei 221° unter Gasentwickelung. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, schwer in Benzol, unlöslich in Wasser. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie in der Kälte farblos aufgenommen, beim Erwärmen tritt eine purpurviolette Färbung ein. Eisenchlorid erzeugt in der alkoholischen Lösung eine gelbe Reaktion. Die Salze der Schwermetalle bilden unlösliche Niederschläge.

Bromoxy-β-methylcumaron.

Das Silbersalz der oben beschriebenen Säure liefert beim Erhitzen im Kohlensäurestrom ein gelbes, ölförmiges Destillat, welches nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt und wohl als ein dem Cumaron entsprechendes Produkt betrachtet werden kann. Leider machte Mangel an Material eine nähere Untersuchung dieser interessanten Verbindung unmöglich. Wir können nur mittheilen, dass dieselbe durch gelinde Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, sowie auch schon durch den Sauerstoff der Luft in einen tiefblau gefärbten Körper übergeführt wird.

§ 3. Reduktion des β-Methylumbelliferonmethyläthers.

Durch Reduktion des β-Methylumbelliferons mit Natriumamalgam hat Michael ein Reduktionsprodukt von der Zusammensetzung $C_{20}H_{18}O_6$ erhalten, in welchem das Analogon der Hydrocumarinsäure Zwenger's, beziehungsweise deren Anhydrid, vorzuliegen scheint. Zu einem ganz ähnlichen Resultate sind wir bei der Reduktion des β-Methylumbelliferonmethyläthers gelangt.

Methoxy-β-methylhydrocumarinsäureanhydrid, $C_{22}H_{22}O_6$.

In die Lösung des Methyläthers in verdünntem Alkohol wurde unter gelindem Erwärmen allmählich ein Ueberschuss von 3procentigem Natriumamalgam eingetragen und so lange digerirt, bis das Amalgam in der Kälte flüssig blieb. Sodann wurde der Alkohol weggekocht und durch Zusatz von Salzsäure eine braune, harzartige Masse abgeschieden, welche durch Umkrystallisiren aus Eisessig sich in nahezu farblose, durchsichtige Prismen verwandelte.

Schmelzpunkt 243—244°. Die Verbindung ist unlöslich in Alkohol und Aether, löslich in heissem Eisessig. Von Alkalien wird sie nicht aufgenommen, dagegen geht sie beim Kochen mit concentrirter Natronlauge in Lösung. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit schwach blauer Fluorescenz. Beim Erhitzen für sich destillirt sie unter theilweiser Zersetzung. Die Analyse gab folgendes Resultat:

	Berechnet für $C_{11}H_{12}O_3$	$C_{22}H_{22}O_6$	Gefunden
C	68.75	69.0	68.9 pCt.
H	6.2	5.75	5.9 »

Sowohl Eigenschaften als Analyse sprechen demnach für die oben gegebene Zusammensetzung. Als ein Beweis gegen die einfachere Formel kann insbesondere der hochliegende Schmelzpunkt der Verbindung angeführt werden, da die Anlagerung zweier Wasserstoffatome an eine ungesättigte Seitenkette in der Regel eine Erniedrigung des Schmelzpunktes verursacht, z. B.:

Zimmtsäure	Schmp. 133°	Cumarin	Schmp. 67°
Hydrozimmtsäure	» 47°	Hydrocumarin	» 23°

Triäthyldaphnetinsäure	Schmp. 193°
Triäthoxyphenylpropionsäure	» 85°.

Die Entstehung der Verbindung kann also durch folgende Gleichung veranschaulicht werden:

$$2\,C_{11}H_{10}O_3 + H_2 = C_{22}H_{22}O_6.$$

4. Nitroderivate.

Nitroverbindungen der Cumarine sind nur wenig bekannt. Delalaude[1]) und Bleibtreu[2]) haben durch Nitriren des Cumarins ein Mononitrocumarin, Posen[3]) aus dem Umbelliferon ein Trinitroderivat desselben gewonnen. Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf β-Methylumbelliferon scheint ein Gemenge verschiedener Nitroprodukte zu entstehen, deren Reingewinnung indessen nach folgendem Verfahren keine Schwierigkeiten bietet.

Nitro-β-Methylumbelliferon, $C_{10}H_7(NO_2)O_3$.

Lässt man zu dem in 3 Theilen Eisessig suspendirten, möglichst fein vertheilten Umbelliferon unter guter Abkühlung genau die berechnete Menge Salpetersäure zutropfen, so scheidet sich nach einiger

[1]) Ann. Chem. Pharm. 45, 377.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 59, 191.
[3]) Diese Berichte XIV, 2747.

Zeit aus der intensiv gelb gefärbten Flüssigkeit die neue Verbindung krystallinisch ab, während eine weitere Menge durch Zusatz von Wasser aus der Mutterlauge gewonnen werden kann. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Eisessig erhält man strohgelbe Nadeln, die analysirt wurden:

	Ber. für $C_{10}H_7NO_5$	Gefunden
C	54.3	54.3 pCt.
H	3.2	3.2 »
N	6.3	6.6 »

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig. Die Lösung in Alkalien ist gelb und zeigt keine Fluorescenzerscheinung.

Dinitro-β-Methylumbelliferon, $C_{10}H_6(NO_2)_2O_3$.

Zur Darstellung dieser Verbindung fügt man zu dem ebenfalls in Eisessig suspendirten Umbelliferon einen Ueberschuss von Salpetersäure und erwärmt schliesslich einige Zeit im Wasserbad. Beim Erkalten scheidet sich das Dinitroprodukt in goldgelben, glänzenden Nadeln ab, welche zur Reinigung aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden.

	Ber. für $C_{10}H_6N_2O_7$	Gefunden
N	10.5	10.4 pCt.

Schmelzpunkt 220°. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff. Die alkalische Lösung ist braunroth und besitzt keine Fluorescenz.

Amido-β-Methylumbelliferon, $C_{10}H_7(NH_2)O_3$.

Das einzige bis jetzt bekannte Amidoderivat des Cumarins ist das von Frappoli und Chiozza[1]) dargestellte Amidocumarin.

Die obengenannte Base haben wir aus der entsprechenden Nitroverbindung durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure gewonnen. Nach Beendigung der ganz normal verlaufenden Reaktion wurde das Zinn als Schwefelmetall entfernt und aus dem Filtrat die neue Verbindung durch genaues Ausfällen mit kohlensaurem Natron abgeschieden. Zur Reinigung nimmt man in wenig verdünnter Salzsäure auf und versetzt mit Schwefelsäure im Ueberschuss, worauf sich die Base in Form ihres in kaltem Wasser äusserst schwer löslichen Sulfates abscheidet, welches durch Umkrystallisiren aus Wasser leicht gereinigt werden kann. Dieses Salz enthält 2 Moleküle Krystallwasser.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 95, 253.

Ber. für $(C_{10}H_9N_2O_3)_2SH_2O_4$		Gefunden
C	46.5	46.75 pCt.
H	4.65	4.8 »
N	5.4	5.1 »
S	6.2	6.2 »
$2H_2O$	6.9	6.9 »

Die freie Base krystallisirt aus heissem Wasser in gelblichen Nadeln, die bei 247° schmelzen. Sie ist schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Von Alkalien wird sie mit gelber Farbe, von concentrirter Schwefelsäure mit schwach blauer Fluorescenz aufgenommen. Eisenchlorid erzeugt in der alkoholischen Lösung eine intensiv grüne Färbung.

Nitrosoamido-β-Methylumbelliferon, $C_{10}H_6(NO)(NH_2)O_3$.

In der Voraussetzung von der geschilderten Amidoverbindung zu einem Dioxycumarin zu gelangen, wurde dieselbe der Einwirkung von salpetriger Säure unterworfen. Statt der erwarteten Diazoverbindung entstand aber ein Nitrosokörper, während die Amidogruppe intakt blieb.

Wird das schwefelsaure Salz der Base mit Wasser übergossen, dann etwas Schwefelsäure und hierauf salpetrigsaures Natrium zugefügt, so geht zuerst alles in Lösung, nach kurzer Zeit scheiden sich aber rothgelbe Krystalle ab. Beim Kochen lösen sich dieselben ohne Stickstoffentwicklung und krystallisiren beim Erkalten in gelbrothen Nadeln wieder aus. Eine Stickstoffbestimmung gab folgendes Resultat:

Ber. für $C_{10}H_8N_2O_4$		Gefunden
N	12.7	12.6 pCt.

Die Verbindung zersetzt sich bei 140°. In Alkohol ist sie leicht, in Wasser, Aether, Benzol, Chloroform schwer löslich. Sie besitzt keine basischen Eigenschaften mehr, löst sich dagegen in Alkalien mit tief rother Farbe. Sie kann mit Säuren ohne Zersetzung gekocht werden und giebt die Liebermann'sche Reaktion in ausgezeichneter Weise.

487. G. Merling: Ueber Bromsubstitutionsprodukte des Dimethylpiperidins und einige sich von diesen ableitende Verbindungen.

[Erste Mittheilung.]

[Aus dem chem. Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 15. August.)

Nachstehende Versuche sind in der Absicht unternommen worden, die Beziehungen zwischen dem Tropin und dem Piperidin allmählich in ein klareres Licht zu stellen, als dies nach den bisherigen Untersuchungen von Ladenburg und mir der Fall ist. Wenn dieses Ziel auch vorläufig noch in weiter Ferne liegt, so berechtigen die Ergebnisse der wenigen bis jetzt angestellten Versuche doch zu der Hoffnung, dass der eingeschlagene Weg kein ganz verfehlter ist. Den Ausgangspunkt meiner Arbeiten bildet das von A. W. Hofmann [1]) entdeckte, in seinen Abhandlungen über die Einwirkung von Wärme auf Ammoniumbasen beschriebene Dimethylpiperidin.

Bromdimethylpiperidinammoniumbromid und bromwasserstoffsaures Dimethylpiperidindibromid.

Lässt man zu einer Lösung von 1 Mol. Dimethylpiperidin in wasserfreiem Schwefelkohlenstoff eine Lösung von 2 At. Brom in Schwefelkohlenstoff nach und nach unter Abkühlen eintropfen, so scheidet sich unter anfänglich heftiger, von starkem Zischen begleiteter Reaktion ein farbloses, gallertartiges Produkt aus, welches die ganze Flüssigkeit schliesslich zu einem gelatinösen Brei gestehen macht. Nach Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs bei gewöhnlicher Temperatur oder bei sehr gelinder Wärme bleibt eine weisse, krystallinische Masse, ein Gemenge der beiden obigen Körper, zurück. Durch Behandeln desselben mit erwärmtem absoluten Alkohol, in welchem die Verbindung 1 sehr schwer, die Verbindung 2 leicht löslich ist, lassen sich beide leicht von einander trennen.

Das Bromdimethylpiperidinammoniumbromid, welches in der Regel in überwiegender Menge entsteht, stellt nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol farblose, luftbeständige, in Wasser leicht, in Alkohol sehr schwer, in Aether nicht lösliche, zu eigenartigen

[1]) Diese Berichte XIII, 659.

Formen gruppirte Krystalle dar. Die Brombestimmung (nach Carius) ergab:

Ber. für	$\left.\begin{matrix}(C_5H_9Br)^{II}\\ CH_3\\ CH_3\end{matrix}\right\}N.Br$		Gefunden
Br	58.60		58.49 pCt.

Durch Behandlung der Verbindung mit feuchtem Chlorsilber wird das mit dem Stickstoff verbundene Bromatom gegen Chlor ausgetauscht. Aus der wässrigen Lösung dieser Verbindung fällt Platinchlorid ein feinpulveriges, orangegelbes Platinsalz, welches nach dem Umkrystallisiren folgende Zahlen gab:

Ber. für	$\left(\left.\begin{matrix}(C_5H_9Br)^{II}\\ CH_3\\ CH_3\end{matrix}\right\}NCl\right)_2, PtCl_4$	Gefunden
C	21.16	20.97 pCt.
H	3.78	4.02 »
Pt	24.52	24.32 »

Ich vermuthete anfänglich in dem oben beschriebenen Bibromprodukt das bromwasserstoffsaure Salz eines Monobromdimethylpiperidins in Händen zu haben und glaubte, dass seine Bildung in folgender Weise verlaufen sei:

$$\left.\begin{matrix}[C_5H_9(CH_3)]^{II}\\ CH_3\end{matrix}\right\}N + 2\,Br = \left.\begin{matrix}[C_5H_8Br(CH_3)]^{II}\\ CH_3\end{matrix}\right\}N, HBr.$$

Kalilauge schied dagegen aus der concentrirten wässrigen Lösung der Substanz keine Base aus, auch liess sich der alkalischen Lösung durch Aether und Chloroform nichts entziehen, was mit obiger Auffassung entschieden in Widerspruch stand. Auch das gesammte äussere Verhalten der Verbindung, namentlich ihre Löslichkeitsverhältnisse, sprachen nicht für ein bromwasserstoffsaures Salz. Mit Rücksicht auf die schon von A. W. Hofmann[1]) erkannte leichte Beweglichkeit des an Kohlenstoff gebundenen Radicals Methyl im Dimethylpiperidin lag nun die Vermuthung nahe, dass eine molekulare Umlagerung des vielleicht primär gebildeten bromwasserstoffsauren Bromdimethylpiperidins im Sinne folgender Gleichung erfolgt sei:

$$\left.\begin{matrix}[C_5H_8Br(CH_3)]^{II}\\ CH_3\end{matrix}\right\}N, HBr = \left.\begin{matrix}(C_5H_9Br)^{II}\\ CH_3\\ CH_3\end{matrix}\right\}NBr.$$

Diese Auffassung wurde in der That als die richtige durch die nachstehend beschriebenen Versuche erkannt.

Digerirt man die wässrige Lösung des Bibromprodukts in der Kälte mit der zur Wegnahme eines Atoms Brom berechneten Menge

[1]) Diese Berichte XIII, 666.

feuchten Silberoxyds, so resultirt eine stark alkalisch reagirende Flüssigkeit, welche, je nachdem das Ausgangsprodukt ein bromwasserstoffsaures Salz oder ein Ammoniumbromid war, die Base

$$\left.\begin{matrix}[C_5H_8Br(CH_3)]^{II}\\ CH_3\end{matrix}\right\}N$$

oder das Oxydhydrat

$$\left.\begin{matrix}(C_5H_9Br)^{II}\\ CH_3\\ CH_3\end{matrix}\right\}N.OH$$

enthalten muss.

Die vom Bromsilber abfiltrirte Lösung verliert schon beim Verdunsten im Vacuum allmählich, schnell beim Kochen die alkalische Reaktion vollständig, was nur durch die Annahme interpretirt werden kann, dass das zweite mit Kohlenstoff verbundene Atom Brom in Form von Bromwasserstoff austritt und letzterer die neutralen Verbindungen

$$\left.\begin{matrix}[C_5H_7(CH_3)]^{II}\\ CH_3\end{matrix}\right\}N,HBr \quad \text{oder} \quad \left.\begin{matrix}(C_5H_8)^{II}\\ CH_3\\ CH_3\end{matrix}\right\}N.Br$$

erzeugt.

Beim Verdunsten seiner wässrigen Lösung im Vacuum bleibt das Produkt als weisse, zerfliessliche, zur Analyse nicht wohl geeignete Krystallmasse zurück. Das mittelst Chlorsilbers daraus erzeugte Chlorid verbindet sich mit Platinchlorid zu einem orangegelben, aus heissem Wasser in derben Krystallen anschiessenden Doppelsalz, welches nach dem Trocknen über Schwefelsäure analysirt wurde.

	Berechnet für $\left(\left.\begin{matrix}[C_5H_7(CH_3)]^{II}\\ CH_3\end{matrix}\right\}N,HCl\right)_2,PtCl_4,2H_2O$ resp. $\left(\left.\begin{matrix}(C_5H_8)^{II}\\ CH_3\\ CH_3\end{matrix}\right\}NCl\right)_2,PtCl_4,2H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	26.44	26.51	26.92 pCt.
H	5.03	5.21	5.21 »
Pt	30.63	30.48	30.40 »

Digerirt man die oben erwähnte durch Kochen neutral gewordene Lösung abermals mit einer zur Entfernung des zweiten Atoms Brom nöthigen Menge Silberoxyds, so resultirt wiederum eine stark alkalisch reagirende Flüssigkeit, der sich weder durch Schütteln mit Aether noch mit Chloroform etwas entziehen lässt. Dieselbe lässt sich im luftverdünnten Raume durch Destillation concentriren, ohne dass mit den Wasserdämpfen irgend erhebliche Mengen basischer Produkte übergehen. Schliesslich bleibt ein dickflüssiger, bräunlicher Syrup

zurück, welcher auf Jodmethyl nicht im Mindesten einwirkt und sich damit als eine Ammoniumbase, als ein Oxydhydrat charakterisirt. Damit ist der Beweis geliefert, dass das in Alkohol schwer lösliche Produkt der Einwirkung von Brom auf Dimethylpiperidin kein bromwasserstoffsaures Salz, sondern ein Ammoniumbromid ist; im anderen Falle hätte durch die wiederholte Behandlung mit Silberoxyd auch in letzter Instanz eine Base und nicht ein Ammoniumoxydhydrat entstehen müssen. Eine weitere Bestätigung hierfür liefert das Verhalten der bromfreien Ammoniumbase bei der Destillation, wobei sie sich analog den von A. W. Hofmann am Trimethylpiperidiniumoxyddrat etc. gemachten Beobachtungen fast glatt spaltet in Wasser und eine vom Hofmann'schen Dimethylpiperidin durch Mindergehalt von 2 Atomen Wasserstoff sich unterscheidende Base:

$$\left.\begin{matrix}(C_5H_8)^{II}\\ CH_3\\ CH_3\end{matrix}\right\} N.OH = \left.\begin{matrix}[C_5H_7(CH_3)]^{II}\\ \\ CH_3\end{matrix}\right\} N + H_2O.$$

Daneben entstehen kleine Mengen eines sich leicht polymerisirenden Kohlenwasserstoffs, dessen Geruch durchaus an die stickstofffreien Destillationsprodukte des Dimethyltropinoxydhydrats erinnert, und Diresp. Trimethylamin.

Die neue Base ist specifisch leichter als Wasser und in Wasser fast unlöslich. Nach dem Trocknen über Kalihydrat siedet sie bei 137 bis 142°. An der Luft zieht dieselbe mit Begierde Kohlensäure an und eignet sich deshalb nicht gut zur Analyse. Das Platindoppelsalz der Base ist sowohl in Wasser wie in Alkohol sehr leicht löslich. Mit Jodmethyl vereinigt sich die Base unter heftiger, explosionsartiger Reaktion zu einer in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslichen Verbindung.

	Ber. für $\left.\begin{matrix}[C_5H_7(CH_3)]^{II}\\ CH_3\\ CH_3\end{matrix}\right\} NJ$	Gefunden
J	50.19	49.87 pCt.

Die neben Bromdimethylpiperidinammoniumbromid bei Einwirkung von Brom auf Dimethylpiperidin entstehende Verbindung krystallisirt aus Alkohol in schönen, glänzenden Blättern, welche bei der Analyse 64.34 pCt. Brom ergaben, während die Rechnung für die bromwasserstoffsaure Verbindung eines Dibromdimethylpiperidins 68.18 pCt. Brom verlangt. Trotzdem halte ich es für erwiesen, dass in dieser Verbindung ein Salz der gedachten Zusammensetzung vorliegt. — Kalilauge fällt aus der wässrigen Lösung der Verbindung eine schwere, ölige Base aus; ein Zeichen, dass wir es hier mit einem bromwasserstoffsauren Salz und nicht mit einem Ammoniumbromid zu thun haben.

Ich vermuthe, dass ein Atom Brom in der Verbindung dem an Kohlenstoff gebundenen Radikal Methyl angehört, im Sinne der Formel

$$\left.\begin{matrix}[C_5H_8Br(CH_2Br)]^{IV} \\ CH_3\end{matrix}\right\} N, HBr,$$

da im anderen Falle nicht einzusehen wäre, weshalb nicht auch hier eine Umlagerung des bromwasserstoffsauren Salzes in das isomere Ammoniumbromid stattfinden sollte.

Herrn stud. Ernst Rath, welcher mich bei dieser Arbeit auf das Eifrigste und Thatkräftigste unterstützt hat, sage ich an dieser Stelle meinen besten Dank.

---

488. Th. Chandelon: Beitrag zum Studium der Peptonisation.

(Eingegangen am 13. August.)

Die schönen Arbeiten von Thenard, P. Bert und Regnard[1]), von Béchamp[2]) und anderen Gelehrten haben ergeben, dass Faserstoff und organisirte Gewebe ebenso wie mehrere Metalle und Oxyde mit Energie das Wasserstoffhyperoxyd zerstören, ohne hierbei selbst eine Veränderung zu erleiden. Was die anderen organischen Stoffe anbelangt, so betrachtet man sie als wirkungslos, weil sie in Berührung mit Wasserstoffhyperoxyd keine Sauerstoffentwicklung verursachen. Indessen wäre es nicht unmöglich, dass ein derartiges Ausbleiben einer Reaktion ein nur scheinbares wäre; der Sauerstoff könnte sich hierbei auf die organische Verbindung werfen, um sie zu oxydiren und hätte man dann einen Process, welcher an die Oxydationen im thierischen Organismus erinnert. Diese Hypothese wird durch die von Hrn. Weltzien[3]) entdeckte Thatsache gestützt, dass reines Eisen und Aluminium, welche aus Wasserstoffhyperoxyd keinen Sauerstoff entwickeln, gleichwohl allmählich davon angegriffen werden und sich in Hydrate verwandeln.

Ich habe mir vorgenommen, vorstehende noch offene Frage bezüglich des Albumins zu entscheiden, und unterwarf dasselbe zu dem

---

[1]) Comptes rendus 1882, p. 1383.
[2]) Comptes rendus 1882, p. 1653.
[3]) Dictionnaire de Wurtz, T. I, p. 1199.

Zwecke der Einwirkung einer Mischung, welche ununterbrochen geringe Mengen Wasserstoffhyperoxyd, um mich so auszudrücken, im nascirenden Zustande zu entwickeln vermochte. Man erhält ein derartiges Gemisch, indem man durch in Wasser vertheiltes Baryumhyperoxyd einen Strom von Kohlensäure leitet:

$$BaO_2 + H_2O + CO_2 = BaCO_3 + H_2O_2.$$

Als ich diese Reaktion während verschieden langer Zeiträume in einer wässrigen Lösung von Eieralbumin vor sich gehen liess, vermochte ich niemals die Entstehung von Leucin oder Tyrosin, welche sich stets unter den ersten Einwirkunsprodukten der organischen Oxydation vorfinden, nachzuweisen. Selbst als ich diese Versuche während 2 und 3 × 24 Stunden fortsetzte, war das Resultat stets ein negatives. Das Albumin erlitt indessen hierbei eine Veränderung: allmählich verschwand es und das Volumen des durch Aufkochen erzeugten Niederschlages verminderte sich nach und nach, während die durch Filtration von dem Niederschlage getrennte Flüssigkeit mit Alkohol eine reichliche Fällung ergab. Beim Wiederauflösen des letzteren Niederschlages in Wasser erhält man eine Lösung, welche die Reaktion der Albuminoïdsubstanzen gab.

Worin bestand nun die eingetretene Verwandlung? Um sie zu ermitteln, erzeugte ich während 24 Stunden eine Entwickelung von Wasserstoffhyperoxyd in einer Albuminlösung. Dann wurde das Ganze eingedampft und der Rückstand mit kaltem Wasser aufgenommen. Die so erhaltene Lösung gab jetzt weder mit Salpetersäure noch mit Kaliumferrocyanid in essigsaurer Lösung einen Niederschlag, aber andererseits mit Tannin, basisch essigsaurem Blei, Quecksilberchlorid, Phosphormolybdänsäure; mit Kupfersulfat und Natriumhydroxyd gab sie die Biuretreaktion. Diese Charaktereigenthümlichkeiten konnten keinen Zweifel aufkommen lassen: das Albumin hatte sich, mindestens zum Theil, in Pepton umgewandelt. Es war nun von höchstem Interesse in dem Studium dieser Metamorphose weiter vorwärts zu dringen und den Versuch zu machen, nicht allein das gebildete Pepton, sondern auch die Zwischenprodukte zu isoliren und zu charakterisiren.

Ich wandte demnach zu meinen Experimenten Eieralbumin mit dreimal seines Volumens Wasser verdünnt an und fügte demselben 3—4 Tropfen officineller Blausäure hinzu, um einer Fäulniss vorzubeugen; der Kohlensäurestrom wurde innerhalb zweimal 24 Stunden constant gehalten[1]). Man beobachtet dann die Bildung eines Absatzes

[1]) Das angewendete Baryumhyperoxyd war bereitet durch Niederschlagen von Wasserstoffhyperoxyd mit Barythydrat; es theilte dem Wasser eine alkalische Reaktion mit und enthielt etwas Barythydrat.

von Baryumcarbonat, unzersetztem Baryumhyperoxyd und einer organischen, flockigen, unlöslichen Materie (Dyspepton?).

Die Flüssigkeit wird durch Kochen nicht coagulirt; ihre Reaktion, anfangs schwach sauer, wird schnell alkalisch infolge des Weggangs des Kohlensäureüberschusses. Es bleibt in der Lösung selbst nach längerem Kochen eine gewisse Menge von Baryum.

Die Flüssigkeit enthielt ausserdem:

1. Eine Proteïnsubstanz (Albuminat), welche sich in ihren Eigenschaften sehr dem Caseïn näherte.

2. Eine Materie, welche, ihren Eigenschaften nach, sich dem α-Pepton (Meisner) der Albuminose von Kühne oder dem Propepton von Schmidt-Mühlheim an die Seite stellte.

3. Einen Körper mit allen Reaktionen der Peptone.

Nach folgendem Verfahren habe ich die drei Substanzen von einander getrennt.

Der Flüssigkeit wird, nach Unterbrechung der Reaktion und folgender Filtration, in geringem Ueberschuss verdünnte Schwefelsäure zugefügt; diese erzeugt nicht allein die Fällung des Baryums, sondern auch die des Proteïns (Flocken). Man neutralisirt dann sehr genau mit Barythydrat, indem man sich als Indicator eines völlig neutralen Lakmusstreifens bedient, so dass der geringste Säureüberschuss Röthung veranlasst, die kleinste Menge Alkali dagegen Bläuung. Hierauf filtrirt man unter Benutzung einer Saugpumpe. Der Niederschlag wird nach dem Auswaschen bei Seite gestellt; ich komme später darauf zurück. Das Filtrat wird concentrirt, dann fügt man demselben, um jede Spur von unverändertem Albumin zu entfernen, Natriumchlorid hinzu, so dass es etwa 1 pCt. davon enthält und bringt zum Sieden. Wenn nöthig filtrirt man und übersättigt dann mit Natriumchlorid, welches in Pulverform zugefügt wird. Es entsteht sodann eine Fällung von Propepton, welches sich bei Wasserbadtemperatur leicht zu Flocken zusammenballt. Diese Fällung wird mit einer concentrirten Kochsalzlösung ausgewaschen; ich komme demnächst darauf zurück. Das Filtrat erhitzt man zum Sieden, um jede Spur von Propepton zu entfernen, concentrirt bis zur beginnenden Krystallisation des Natriumchlorid und unterwirft der Dialyse, bis die äufsere Flüssigkeit sich bei Zugabe von Silbernitrat nicht mehr trübt. Um den Gehalt an Kochsalz in der Flüssigkeit zum Zwecke der Dialyse anzureichern und so die Operation zu beschleunigen, concentrirt man sie zweimal am Tage; endlich sei erwähnt, dass es gut ist zur Vermeidung einer Fäulniss etwas Blausäure hinzuzufügen. Ist die Dialyse beendet, so schüttet man den Inhalt des Dialysators in 8mal seines Volumens Alkohol von 98 pCt. Gehalt. Es entsteht dann ein weisser reichlicher Niederschlag, welcher sich nach dem Trocknen über con-

centrirter Schwefelsäure, in kaltem Wasser leicht auflöst und so eine Lösung erzeugt, welche die folgenden Eigenschaften besitzt; man wird bemerken, dass diese mit den für das Pepton bekannten identisch sind:

Die Lösung besitzt wenn auch eine schwache, so doch eine deutliche saure Reaktion; sie wird durch Kochen nicht coagulirt; sie wird durch Salpetersäure nicht gefällt, auch nicht durch Kaliumferrocyanid in essigsaurer Lösung oder Pikrinsäure, Quecksilberchlorid und Silbernitrat; dagegen durch Tannin, basisch essigsaures Blei, Phosphormolybdänsäure und Alkohol; indessen verhindert die Gegenwart von ein bis zwei Tropfen Salzsäure bereits das Eintreten der letzteren Reaktion; Millon's Reagens erzeugt in der Wärme eine rosenrothe Farbe; Kupfersulfat und Natriumhydroxyd geben eine rothviolette Lösung; endlich lenkt sie das polarisirte Licht nach links: —76.92.

Proteïn. Die Fällung von Proteïn und Baryumsulfat wird mit Wasser gewaschen, in welchem sie sich, selbst in der Wärme, nicht auflöst. Kocht man indessen mit einer sehr schwachen Sodalösung, so löst sich das Proteïn leicht. Aus dieser Lösung lässt sich beim Neutralisiren mit verdünnter Essigsäure das Proteïn von Neuem abscheiden. Man wiederholt diese Behandlung mit Soda und Säure zwei bis drei Mal zum Zwecke der Reinigung, darauf löst man das Proteïn in verdünnter Sodalösung wieder auf und dialysirt. Es bleibt schliefslich in dem Dialysator eine gegen Lakmuspapier völlig neutrale Lösung, welche sich nicht durch Kochen, wohl aber durch Neutralisation fällen lässt; der Niederschlag löst sich leicht in sehr verdünnter Essig- oder Salzsäure; die Lösung in Salzsäure wird durch Natriumacetat gefällt; neutralisirt man schliesslich mit Essigsäure nach Zugabe von Natriumphosphat, so bildet sich nur noch in Gegenwart eines Säureüberschusses eine Fällung. Kochsalz, im Ueberschuss in Pulverform zu der Flüssigkeit zugegeben, bewirkte die Fällung des Proteïns. Die Lösung besass überdies die folgenden Eigenschaften:

Biuretreaktion (rothviolett) — Fällbarkeit durch Salpetersäure, Kaliumferrocyanid in essigsaurer Lösung, Kupfersulfat, Zinksulfat, Ammoniumchlorid, Goldchlorid, Platinchlorid, Bleiacetat. Beim Kochen mit Baryumchlorid wird sie ebenfalls gefällt. Wässriger Alkohol fällt sie nicht, hingegen wohl starker im Ueberschuss angewendeter Alkohol; der Niederschlag löst sich beim Kochen wieder auf. Diese Substanz lenkt das polarisirte Licht nach links; Drehungsvermögen: —69.52.

Dieses Proteïn unterscheidet sich in folgenden Punkten von dem Milchcaseïn, dem es sich sehr nähert:

1. Durch sein Rotationsvermögen.

2. Durch das Nichteintreten der Coagulation, wenn man es in zugeschmolzenen Röhren auf 135° erhitzt. Diese hohe Temperatur beeinträchtigt die Eigenschaften der Lösung nicht im Mindesten.

Propepton. Der Niederschlag von Propepton (s. oben) wird in Wasser vertheilt und der Dialyse unterworfen, bis Silbernitrat in der äusseren Flüssigkeit keine Fällung mehr hervorbringt. Man bringt dann den Inhalt des Dialysators, in welchem die Flocken von Propepton ungelöst zurückgeblieben sind, zum Sieden. Sie scheinen sich hierbei nicht weiter zu lösen, indessen nimmt das Wasser eine saure Reaktion an; hebt man diese durch vorsichtige Neutralisation mit verdünnter Sodalösung auf, so sieht man nach und nach völlige Lösung eintreten. Aus dieser Thatsache muss man schliessen, dass eine kleine Menge Essigsäure auf dem Propepton fixirt wird und dasselbe unlöslich macht und dieses dagegen erst dann wieder löslich wird, wenn die Essigsäure durch Verbindung mit Natriumhydroxyd neutralisirt ist. Da indessen eine Lösung von reinem Propepton, wie man bald sehen wird, durch Essigsäure nicht gefällt wird, so muss man annehmen, dass das Natriumchlorid an diesem Phänomen ebenfalls theilnimmt.

Die Lösung wird concentrirt und in 8mal seines Volumens Alkohol von 98 Procentgehalt geschüttelt. Derselbe schlägt das Propepton in Form eines weissen Pulver nieder, welches, über Schwefelsäure getrocknet, in Wasser aufschwillt und sich schliesslich völlig darin zu einer leicht filtrirbaren Flüssigkeit auflöst.

Folgende sind ihre Eigenschaften:

Sie reagirt neutral, wird durch Kochen nicht gefällt, auch nicht in Gegenwart von etwas Essigsäure; sie wird dagegen durch Salpetersäure [1]), Essigsäure und Kaliumferrocyanid, Quecksilberchlorid, Kaliumquecksilberjodid und basisch essigsaures Blei niedergeschlagen: alle diese Fällungen lösen sich beim Kochen auf und erscheinen beim Erkalten wieder; sie wird ebenfalls durch Tannin, Pikrinsäure, Phosphormolybdänsäure, Silbernitrat und Alkohol gefällt. Diese Niederschläge lösen sich beim Kochen nicht wieder auf, doch geschieht dies in einem Ueberschuss von Propeptonlösung. Millon's Reagens giebt einen Niederschlag, welcher beim Erwärmen roth wird, während sich die darüber stehende Flüssigkeit rosa färbt; endlich giebt noch Kupfersulfat und Natriumhydroxyd die Biuretreaktion (rothviolett).

Das Propepton lenkt das polarisirte Licht nach links ab; Rotationsvermögen = — 52.63. Es unterscheidet sich, wie man sieht, sowohl

[1]) Ich habe indessen mit dieser Fällung die cubischen Krystalle von Schmidt-Mühlheim (Mahly's Jahresbericht 10, 22) nicht zu erhalten vermocht.

vom Albumin als auch vom Protein: das letztere wird aus seiner Lösung niedergeschlagen, wenn man diese mit Natriumchlorid sättigt, das Propepton dagegen nur wenn man zugleich etwas Essigsäure hinzufügt, wodurch man im Stande ist, beide Substanzen von einander zu trennen.

Unterbricht man, anstatt das Wasserstoffhyperoxyd auf Albumin während 48 Stunden einwirken zu lassen, den Versuch eher, so bemerkt man, dass eine mehr oder weniger grosse Menge von Albumin dem Angriff widerstanden hat, wobei die Menge mit der Versuchsdauer variirt; und dass die Menge des erzeugten Proteïns beträchtlicher ist, während sich Pepton in geringerer Menge vorfindet. Ich habe diese Thatsache indessen nicht durch quantitative Bestimmungen festzustellen gesucht, sondern überzeugte mich davon lediglich durch das mehr oder weniger beträchtliche Volumen der Niederschläge von Protein, Propepton und Pepton.

Nencki und N. Sieber[1]), welche die Einwirkung schwach alkalischer Lösungen auf verschiedene organische Körper bei Brttemperatur untersucht haben, drücken sich bezüglich der Proteïnsubstanzen folgendermaassen aus:

»Proteïnsubstanzen (Caseïn, Gelatine) erleiden durch verdünnte Alkalien (0.5—1procentige Lösungen) keine weitgehenden Zersetzungen, erst bei sehr langer Digestion oder grossem Alkaligehalt werden sie in peptonartige Materien verwandelt.«

Um dem Vorwurfe zu entgehen, ich hätte die von mir beschriebenen Körper mit den »peptonartigen Materien«, von Nencki und Sieber verwechselt, über welche letztere sich diese Autoren überdies nicht weiter ausgelassen haben, habe ich untersucht, ob eine Lösung von Barythydrat bei gewöhnlicher Temperatur das Albumin in eine ähnliche Modifikation zu verwandeln vermöchte. Es war dieser Versuch um so wichtiger, als das von mir verwendete Baryumhyperoxyd etwas Barythydrat enthielt; die Einwirkung der Kohlensäure hätte freilich durch Fällung des Barythydrats dessen Einfluss alsbald aufheben müssen.

Wie man sich den Vorgang auch immer erklären mag, ich wiederholte also den Versuch, wobei ich an Stelle des Baryumhyperoxyd das Barythydrat in Pulverform treten liess; aber selbst nach 2×24 Stunden hatte das Albumin keinerlei Veränderung erlitten. Wenn man dagegen eine Mischung von Albumin mit einer wässrigen Lösung von Barythydrat anwendet und den Kohlensäurestrom erst dann eintreten lässt, wenn man am Schlusse des Versuches das auf-

[1]) Journal für prakt. Chemie, N. F. XXIV, 498.

gelöste Barythydrat fällen will, bemerkt man eine Umwandlung des Albumins. Sie kann sogar nach zwei- bis dreitägiger Einwirkung so vollkommen werden, dass die Flüssigkeit beim Erhitzen nicht mehr coagulirt. Zur Analyse benutzte ich nun bei dieser Mischung dieselben Processe an, wie sie früher von mir beschrieben sind, vermochte indessen nur ein Proteïn daraus zu gewinnen, welches mit dem obigen identisch war, aber niemals Propepton und Pepton.

Man weiss, dass während der Elektrolyse des Wassers sich in ununterbrochenem Strome kleine Mengen von Wasserstoffhyperoxyd bilden; man kann also jedem Einwand entgegentreten, wenn man constatirt, dass die Elektrolyse einer wässrigen Albuminlösung die Peptonisation bewirkt. Nun liessen mich Versuche, welche ich nach dieser Richtung mit Lösungen von Albumin nach schwacher Säuerung mit sehr verdünnter Essigsäure, Salzsäure oder Schwefelsäure vornahm, welche letzteren nur in sehr geringen Mengen zugefügt wurden, um keine Coagulation zu bewirken, nach der Filtration feststellen:

1) die Bildung eines unlöslichen Rückstandes (Dispepton?),
2) ein durch Neutralisation fällbares Produkt, welches aus Syntonin bestand.

In der That löst es sich leicht in sehr verdünnter Salzsäure und Essigsäure, sowie in sehr schwach alkalischen Lösungen auf. Bei der Neutralisation dieser Lösungen fällt es selbst in Gegenwart von phosphorsaurem Natrium nieder; endlich werden die Lösungen durch schwere Metallsalze gefällt.

3. Ein Produkt, welches nach der Sättigung der Flüssigkeit mit Natriumchlorid und der Zufügung von ein bis zwei Tropfen Essigsäure niedergeschlagen wurde. Der so erzeugte Niederschlag von dem Natriumchlorid durch die Dialyse befreit, löst sich in Wasser nicht auf. Aber beim Kochen theilt er demselben eine saure Reaktion mit; wenn man dann nach und nach die Neutralität durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Sodalösung genau wieder herstellt, so löst er sich völlig auf. Diese Lösung giebt die Reaktionen der Propeptone. Um das Produkt zu isoliren, fällt man die wässrige Lösung mit starkem Alkohol; bleibt der Niederschlag aber mehrere Tage unter überschüssig zugesetztem Alkohol, so verwandelt er sich in eine unlösliche Modifikation, welche sich nunmehr sowohl gegen angesäuertes, als auch gegen alkalisches Wasser indifferent verhält. Es scheint als ob durch die fortgesetzte Einwirkung des Alkohols sich das Propepton wieder in coagulirtes Albumin verwandelt hätte.

4. Endlich ein Produkt, welches nach Zufügung überschüssiger Kochsalzlösung und einiger Tropfen Essigsäure in Lösung bleibt. Diese Lösung giebt nach dem Kochen, Concentriren und nach der Entfernung des Natriumchlorid durch Dialyse, mit Alkohol einen

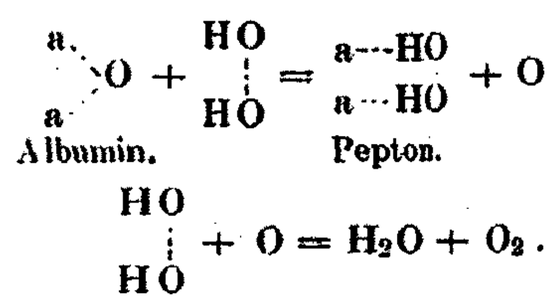
Niederschlag, welcher alle Eigenschaften der Peptone besitzt. Er dreht die Polarisationsebene nach links. Rotationsvermögen gleich —77.32.

Zusammenfassung.

Man darf aus dem Vorstehenden schliessen:

I. Dass Wasserstoffhyperoxyd im nascirenden Zustande Eieralbumin peptonisirt.

Man betrachtet mit Recht die Peptonisation als ein Phänomen der Hydratation. Die Zusammensetzung der Peptone, ihre Entstehung durch gewisse wasserbindende Reagentien (saure Lösungen und Wärme, erhöhte Temperatur und Alkalien), ihre Rückverwandlung in Albuminoïde durch Wasser entziehende Mittel (Essigsäureanhydrid u. s. w.) sind Beweise für die Richtigkeit dieser Meinung. Wir müssen hiernach annehmen, dass Wasserstoffhyperoxyd ebenfalls durch Hydratation wirkt[1]) und kann man dann diese Einwirkung durch folgende Gleichung veranschaulichen:



Das Albumin (Anhydrid) würde sein Sauerstoffatom an das Wasserstoffhyperoxyd ähnlich wie das Silberoxyd abtreten:

$$Ag_2O + H_2O_2 = Ag_2 + H_2O + O_2,$$

und binden sich dann die beiden Gruppen, welche der Sauerstoff vereinigte, an zwei Hydroxylgruppen.

II. Dass diese Umwandlung durch denselben Process bewirkt wird, wie durch die Digestion mit peptischen Fermenten:

Pepsin in saurer Lösung wirkend:	Trypsin in neutraler oder alkalischer Lösung wirkend:
Dyspepton Syntonin,	Dyspepton Globulin,
Propepton,	Propepton,
Pepton.	Pepton.

[1]) Ich habe versucht, die wasserbindende Wirkung des Wasserstoffhyperoxyds experimentell zu beweisen und liess hierzu Kohlensäure auf ein Gemisch von Stärke und Baryumhyperoxyd einwirken. Diese Mischung gab, nachdem die Reaktion eine gewisse Zeit gedauert hatte, nach dem Verdampfen an Alkohol eine Substanz ab, welche Fehling'sche Lösung energisch reducirte. Ich werde später hierauf zurückkommen.

Wasserstoffhyperoxyd,

durch Elektrolyse in saurer Lösung:	durch Baryumhyperoxyd, Kohlensäure und Wasser in neutraler oder alkalischer Lösung:
Dyspepton Syntonin,	Dyspepton Protein,
Propepton,	Propepton,
Pepton.	Pepton.

Man sieht, eine Differenz besteht nur bezüglich der ersten Stadien und scheint mehr von dem sauren oder alkalischen Medium, in welchem sich die Reaktion vollzieht, abzuhängen, als von dieser Reaktion selbst.

Man darf hiernach mit einigen Gründen die Hypothese aufstellen: dass die Verdauungsfermente die Verdauung genau deshalb befördern, weil sie Wasserstoffhyperoxyd erzeugen; für das Pepsin würde diese Bildung nur in saurem Medium vor sich gehen, für das Trypsin hingegen müsste ein saures Medium verworfen werden.

Es ist dies freilich nur eine Hypothese, indessen scheint mir die Prüfung derselben durch den Versuch möglich zu sein; ich hoffe in kurzem die Resultate meiner Untersuchungen auf diesem Gebiete veröffentlichen zu können.

Lüttich, im August 1884.

---

489. Thomas Carnelley: Ueber die Farbe der chemischen Verbindungen, hauptsächlich als eine Funktion der Atomgewichte der sie bildenden Elemente.

(Eingegangen am 26. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Döbner.)

Die Farbe der chemischen Verbindungen hängt wenigstens von drei Umständen ab, d. i. 1) die Temperatur, 2) die Menge des in einer binären Verbindung befindlichen elektronegativen Elements, 3) die Atomgewichte der die Verbindungen bildenden Elemente.

Von diesen dreien sind die beiden ersteren ganz besonders von Ackroyd studirt (Chem. News 34, 76). Auf den Einfluss des dritten will ich deshalb durch die vorliegende Mittheilung die Aufmerksamkeit richten. Indessen will ich zuvor in Kürze die von Hrn. Ackroyd in Bezug auf die ersten beiden Bedingungen erlangten Resultate mittheilen.

I. Die sämmtlichen Chromverbindungen verändern ihre Farbe in einer bestimmten Reihenfolge und zwar in der der Spektralfarben, derart, dass die Farbe mit steigender Temperatur mehr und mehr das rothe Ende des Spektrums

einnimmt und folglich bei genügend hoher Temperatur in braun und schwarz übergeht. Am gewöhnlichsten ist der Farbenübergang direkt aus weiss in blassgelb, während violett, indigo, blau und grün als Uebergangsstadien vermieden werden.

II. In binären Verbindungen bringt eine Zunahme der Menge des elektronegativen Elements eine Farbenveränderung nach dem rothen Ende des Spektrums und schliesslich in braun und schwarz hervor. So ist z. B. PbO gelb, Pb_3O_4 roth und PbO_2 braun.

III. Einfluss des Atomgewichts. In einigen Verbindungsreihen, $A_x R_y$, $B_x R_y$, $C_x R_y$ u. s. w., in welchen R ein Element oder eine Gruppe von Elementen ist, während A, B, C u. s. w. Elemente bedeuten, welche derselben Untergruppe auf Mendelejeff's Tafel der natürlichen Classifikation der Elemente angehören, durchwandert die Farbe entweder völlig oder theilweise die folgende Skala:

Weiss oder farblos,	Farbenveränderung mit steigendem Atomgewicht der Elemente A, B, C u. s. w.
Violett,	
Indigo,	
Blau,	
Grün,	
Gelb,	
Orange,	
Roth,	
Braun,	
Schwarz,	

oder mit anderen Worten, je höher das Atomgewicht der Elemente A, B, C u. s. w. steigt, desto mehr nähert sich die Farbe der Verbindung dem rothen Ende des Spektrums und ht dann in manchen Fällen in braun und schwarz über.

Es muss bemerkt werden, dass die obige Regel sich nur auf die Fälle bezieht, in welchen A, B, C u. s. w. Elemente sind, welche derselben Untergruppe angehören, aber nicht auf die Fälle, in welchen sie zu verschiedenen Untergruppen gehören; so können Oxyde nicht direkt mit den entsprechenden Sulfiden, Seleniden und Telluriden verglichen werden, ebenso nicht Fluoride mit den entsprechenden Chloriden, Bromiden und Jodiden, denn Fluor und Sauerstoff gehören graden Reihen und andererseits Chlor, Brom, Jod und Schwefel, Selen, Tellur ungraden Reihen an. Die folgenden Tabellen sollen den Einfluss des Atomgewichts auf die Farbe der Verbindungen veranschaulichen[1]):

[1]) Ein der Farbe beigefügtes k bezeichnet die Farbe im kalten Zustande, während ein angehängtes h die Farbe im heissen Zustande bedeutet.

R	RCl	RBr	RJ	R_2S	R_2Se	R_2Te	RF	R_2O
Na	weiss	weiss	weiss	fleisch-farben	—	schwarz u. kupfer-farben	weiss	grau
Cu	weiss	grau	gelblich-weiss	schwarz	—	—	roth	roth
Ag	weiss	gelblich-weiss	lichtgelb	schwarz	schwarz	schwarz	braun	braun
Au	gelblich-weiss	gelblich-grau	goldgelb	schwarz	—	—	—	violet-braun, grün

R	R_2SO_4	R_2SeO_4	R_2TeO_4	R_3AsO_3	R_3AsO_4	R_3AsS_4	R_3SbS_4	R_2CrO_4
Na	weiss	weiss	weiss	weiss	weiss	gelb	blassgelb	gelb
Cu	—	—	—	—	—	—	—	—
Ag	weiss	weiss	dunkelgelb	gelb	roth	braun	schwarz	roth
Au	—	—	—	—	—	—	—	—

R	RCl_2	RBr_2	RJ_2	RS	RSe	RTe	RO	$RCrO_4$
Mg	weiss	weiss	weiss	weiss	—	—	weiss	citronen-gelb
Zn	weiss	weiss	weiss	weiss	citronen-gelb	grau	weiss-k gelb-h	gelb
Cd	weiss	weiss	weiss	gelb	—	—	braun, roth im Kryst.-Zustande	orange-gelb
Hg	weiss	weiss-k gelb-h	gelbroth	roth, schwarz	stahlgrau	—	orange-gelb, roth	roth

R	RCl_3	RBr_3	RJ_3	R_2S_3	R_2Te_3	R_2O_3	RPO_4	$RAsO_4$
Al	weiss	weiss	weiss	gelb	schwarz	weiss	weiss	weiss
Ga	weiss	weiss	weiss	—	—	weiss	—	—
In	weiss	weiss	gelb	gelb	—	blassgelb	—	—
Tl	weiss	blassgelb	gelb-k scharlach-h	schwarz	—	dunkel-roth-thon-farben	weiss	citronen-gelb

R	RCl_3	RBr_3	RJ_3	R_2S_3	R_2Se_3	R_2Te_3	R_2O_3	R_2O_5
P	weiss	weiss	roth	grüngelb	—	—	weiss	weiss
As	weiss	weiss	roth	gelb	schwarz	—	weiss	weiss
Sb	weiss	weiss	roth	orange, schwarz	schwarz	—	weiss	blassgelb
Bi	weiss	goldgelb	schwarz	braun-schwarz	schwarz	stahlgrau	gelb	braun

R	HgR	TlR	CoR_2	NiR_2	Jr_2R_6	JrR_4	PtR_2	PtR_4
Cl	weiss	weiss	blau	gelb	grün	roth	olivenfarben	orange
Br	weiss	blassgelb	grün	goldgelb	—	—	braun	—
J	grüngelb	gelb	schwarz	schwarz	schwarz	schwarz	schwarz	braun-schwarz

Die Farbenbezeichnung einer jeden Verbindung ist hierin so wiedergegeben, wie sie in den gewöhnlichen Handbüchern angeführt ist. Falls zwei verschiedene Autoren nicht übereinstimmende Angaben gemacht haben, habe ich beide angeführt. Einige Verbindungen wie HgJ_2, HgO, HgS, Sb_2S_3 u. s. w. bestehen in zwei verschieden gefärbten allotropischen Zuständen; in diesem Falle sind beide Farben aufgenommen. Es darf nicht vergessen werden, dass sich die obige Regel nur genau auf Verbindungen im festen Zustande bezieht, und ferner, dass die Farbe grade im festen Zustande sich bis zu gewissem Grade mit dem Aggregatzustande zu verändern vermag.

Ausser den 426 Fällen, in welchen ich die obige Regel zu bestätigen vermochte, ergaben sich mir indessen 14 Ausnahmen. Von diesen lassen gleichwohl vier (nämlich $DiCl_3$, V_2O_5, CrO_3 und CdO) keine genügende Erklärung zu.

Theoretische Erklärung. Bei der Auffindung der folgenden theoretischen Erklärung des besprochenen Phänomens bin ich vorzüglich durch meinen Kollegen Hrn. J. W. Capstick unterstützt worden.

1. Einfluss des Atomgewichts (a). In einem festen Körper schwingen die Moleküle als ganze in gewissen mittleren Lagen. Sind im Uebrigen die Verhältnisse die gleichen (z. B. die Temperatur u. a.), so wird die Schwingungsperiode um so geringer sein, je weniger dicht die Masse der Moleküle ist. Ist die Schwingungszeit der Moleküle so gering, dass sie mit irgend einer Schwingung ausserhalb des violetten Endes des Spektrums zusammenfällt, so kann keine sichtbare Schwingung absorbirt werden und die Farbe der Substanz wird weiss

erscheinen. Dieser Zustand muss so lange währen, bis (durch chemische Substitutionen u. s. w.) die Molekülmasse so gross wird, dass die Schwingungsperiode oberhalb des violetten Endes fällt, wenn die violetten Strahlen absorbirt werden, und das Salz wird sich dann in der Complementärfarbe des Violett zeigen, d. h. als Grüngelb. Wird die Masse des Moleküls noch grösser, so wächst ihre Schwingungsdauer noch mehr und die blauen Strahlen beginnen absorbirt zu werden und das unabsorbirte Licht vereinigt sich zu gelb. Demnächst werden die grünen Strahlen absorbirt und das Resultat ist orange. Dann wird das Gelb ausgelöscht und hinterlässt nur das Roth und schliesslich wird auch das Roth festgenommen und die Substanz wird schwarz.

(b) Will man aus den Farbenbeobachtungen schliessen, so scheint es eine fast allgemeine Regel zu sein, dass, im Falle die Schwingungsdauer gross genug ist, um eine gegebene Farbe auszulöschen, dieselbe auch alle die zu vernichten vermag, welche eine geringere Wellenlänge besitzen; wenn z. B. Gelb ausgelöscht wird, so verschwinden ebenfalls Blau und Grün, sonst, die Farben würden aus Orange zu Purpurroth wandern, und wenn Roth vernichtet wird (während also Blau, Grün und Gelb noch nicht verschwinden), würde die Farbe grünlich anstatt des gewöhnlichen Schwarz werden. Die ausnahmsweise beobachtete grüne Farbe des Au_2O, AuJ_3, WCl_4, WJ_2, UCl_5 und UCl_4 mag auf diese Weise eine Erklärung finden.

2. Einfluss der Temperatur. Haben wir es mit einem festen Körper zu thun, in welchem die Moleküle in gewissen Mittellagen schwingen, so bewirkt ein Steigen der Temperatur eine grössere Schwingungsweite, aber keine grössere Periode. Ist die Schwingung nicht völlig harmonisch, so vermag in der That eine grössere Schwingungsweite wie bei einem Pendel eine längere Periode erfordern. In Zusammenhang hiermit vermindert eine Temperatursteigerung die Cohäsion zwischen den Molekülen und schwächt hierdurch die Kraft der Wiederherstellung, indem die Moleküle auf diese Weise veranlasst werden, langsamer zu schwingen und folglich dieselben Farbenveränderungen hervorbringen, welche man beobachtet, wenn die Masse der Moleküle vergrössert wird. — Die vorstehende Theorie scheint mir eine genügende Erklärung für die sonst paradoxe Thatsache abzugeben, dass einerseits ein Wachsthum des Molekulargewichts und andererseits Temperaturerhöhung genau die gleichen Farbenveränderungen hervorzubringen vermögen.

Dass in einigen binären Verbindungen eine Vermehrung der Menge des elektronegativen Elements eine Farbenveränderung nach dem rothen Ende des Spektrums hin veranlasst, kommt wahrscheinlich daher, dass mit der grösseren Menge des elektronegativen Elements

ein Wachsthum des Molekulargewichts stattfindet. Es erklärt sich diese Erscheinung demnach leicht durch die oben angeführte Theorie. Freilich müsste man wohl, um dieser Erklärung ihre allgemeine Gültigkeit zu belassen, in einigen Fällen, wie bei den Oxyden des Kupfers, Bleis und Chroms, die allgemein angenommene Formeln einiger ihrer Verbindungsstufen verdoppeln oder verdreifachen. So wäre:

Cu_2O roth, Cu_2O_2 schwarz.
PbO oder Pb_3O_3 gelb, Pb_3O_4 roth, Pb_3O_6 braun.
Cr_2O_3 grün, Cr_2O_6 roth.

Endlich lassen sich auch einige Anzeigen dafür finden, dass die Farbe der Verbindungen eine periodische Funktion ihres Atomgewichts ist. Man kann dies am besten bei Betrachtung der normalen Jodide sehen. Construirt man eine Curve, in welcher die Ordinaten die Atomgewichte der positiven Elemente repräsentiren und die Abscissen aber eine Farbenskala, welche von Schwarz durch Braun, Roth, Orange, Gelb, Grün u. s. w. bis zu weiss aufsteigt, so besitzt die so erhaltene Curve eine ähnliche Gestalt wie die wohlbekannte Curve der Elemente von Lothar Meyer.

Ich hoffe binnen Kurzem in der Lage zu sein, die obigen Thatsachen auf die Farben der organischen Verbindungen übertragen zu können und glaube, es wird hierbei möglich sein, einen Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung und der Farbe gewisser Farbsubstanzen aufzufinden.

Dundee, University-College, 11. Juli 1884.

Nächste Sitzung: Montag, 13. Oktober 1884 im grossen Hörsaale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 34—36.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr. 45/46.

Sitzung vom 13. October 1884.

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

Der Vorsitzende begrüsst die in der ersten Sitzung nach den Ferien zahlreich erschienenen Mitglieder der Gesellschaft und heisst das auswärtige Mitglied Hrn. C. Councler aus Eberswalde willkommen.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

J. Bürger,
Ph. Brunner,
Josef Göttig,
Jul. Lützelschwab,
Th. Steinmann, } Basel;
Herm. Behrens,
Rudolf Ebert, } Heidelberg;
E. Niederhöffer, St. Petersburg;
Thomas B. Evans, Erlangen;
Richard Sommer, Breslau;
Karl Dahm, Zürich;
Dr. Ed. Kleiner, Zürich.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Dr. W. H. Kent, 92/94 Liberty Street, New York, U. S. A. (durch B. Tollens und Ferd. Tiemann);
Klas Sondén, Eskilstuna in Schweden (durch R. und H. Fresenius);
Friedrich Stolz,
Jacob Kranzfeld, } Arcisstr. 1, München (durch Cl. Zimmermann u. G. Alibejoff);
Dr. W. Dieterle in Cannstatt
Dr. E. A. Kehrér, Assist. a. chem.
Dr. Fr. Schwalb, Labor. Stuttgart } (durch C. Hell und C. Marx);

Emile Fourneaux, Chemiker, Holleschowitz bei Prag (durch E. Nölting und H. Schmid);
Rachel Bloyd, Professor, Louisville, Ky., U. S. A. (durch J. P. Cooke und C. F. Ulabery);
E. T. Blank, Chemiker a. d. Kuranstalt Nidelbad, Rüschlikon bei Zürich
Jacob Ginsburg, med. chem. Laborat. in Bern
(durch M. Nencki und F. Schaffer);
Dr. A. Waldmann, Freiburg i./Schl.
Clemens Gehrenbeck, Café Ritzhaupt in Heidelberg
(durch F. Bender und H. Rehberg);
Ch. Heinzerling, Marienstr. 9, Berlin (durch Eug. Sell und S. Gabriel);
Charles Samuel Bedford, Sycamore Lodge, Leeds (durch H. Ch. Jones und V. R. Hodgkinson).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

485. Loring, George B. Investigation of the scientific and economic relations of the Sorghum sugar industry. Washington 1883.
486. Water gas. Report of hearing before committee on manufactures. Boston 1884.
487. Report of the Commissioner of Health on illuminating gas made to the committee on lamps and gas of the common council of the city of Brooklyn. 1883. (Von Hrn. Chandler.)
488. Holley, Alexander Lyman. Memorial of —. New York 1884. (Vom Americ. Inst. Min. Engineers.)
489. Borgmann, Eug. Anleitung zur chemischen Analyse des Weines. Wiesbaden 1884.
395. Ladenburg, A. Handwörterbuch der Chemie. Lfrg. 10 u. 11.
490. Zängerle, M. Kemian alkeet. Porvoossa 1884. 1. Heft. (Finnische Uebertragung von Zängerle's Grundriss u. s. w. von Hrn. Edv. Hjelt.)
450. Graham-Otto's Ausführliches Lehrbuch der anorganischen Chemie. Bearb. v. A. Michaelis. III. Abth. 2. Hälfte. Braunschweig 1884.
1558. Rosenstiehl, A. Les premiers éléments de la science de la couleur. Rouen 1884.
1559. Centennial of Chemistry. Procedings at the — held Aug. 1, 1874 at Northumberland. (Abdr. aus American Chemist. Phila, 1875.)
1560. Dittmar, W. Tables to facilitate chemical calculations. Glasgow 1884.
1561. Eykman, J. F. Phytochemische Notizen über einige japanische Pflanzen. Tokio 2543 (1883).
1562. Chandler, C. F. The Baumé hydrometers.
1664. Hjelt, Edv. Bruchstücke aus den Briefen F. Wöhler's an J. J. Berzelius. Berlin 1884.
1665. Swine products of the United States. (House of representatives, 48. Congress, 1. Session.)

1666. Kobek, Hans. Ueber einige Abkömmlinge des Thymols. Inaug.-Diss. Berlin 1884.

1667. *Δαμβέργης, Ἀναστάσιος, Κ. Χημικαὶ ἀναλύσεις τῶν ἐν Αἰγίνῃ ἰαματικῶν ὑδάτων. Ἐν Ἀθήναις* 1884.

1668. **Каноникова, н. п. О свѣтопреломляющей способности химическихъ соединеній. Казань 1884.**

1669. Telbisz, Johann. Beiträge zur Kenntniss der Sebacinsäure. Inaug.-Diss. (Bern). Budapest 1884.

1670. Möckel, Richard. Die Einwirkung von Anilin auf β-Chlor-α-hydroxypropionsäureäthyläther. Inaug.-Diss. Würzburg 1883.

1671. American Institute of Mining Engineers. Sep.-Abdr.

1672. Böhm, Max. Beiträge zur Kenntniss des galizischen Erdöls. Inaug.-Diss. (Freiburg i./B.). Wien 1884.

1673. Loew, O. Zur Chemie der Argyrie.

1674. —. Ueber Silber reducirende thierische Organe.

1675. Thoms, G. Zur Kleeseidefrage und aus der Samen-Controlstation am Polytechnikum zu Riga.

1676. —. Randbemerkungen zu dem Artikel »Ueber Bearbeitung und Düngung des Bodens«.

1677. —. Die Ergebnisse der Düngercontrole 1883/4.

1678. Jörgensen, S. M. Ueber das Verhältniss zwischen Luteo- und Roseosalzen.

1679. —. Beiträge zur Chemie der Chromammoniakverbindungen.

1680. Michael, Richard. Ueber Carbonsäuren synthetisch erhaltener Pyridinbasen. Inaug.-Diss. Leipzig 1884.

1681. Schumann, Otto. Ueber die Reibungsconstante von Gasen und Dämpfen und ihre Abhängigkeit von der Temperatur. Habil.-Schrift. (Tübingen). Leipzig 1884.

1682. Metzger, Sigmund. Ueber Paradibromchinolin. Inaug.-Diss. Würzburg 1884.

1683. Freund, Martin. Beitrag zur Kenntniss der Malonsäure. Inaug.-Diss. Berlin 1884.

1684. Spring, W. et E. Prost. Étude sur les eaux de la Meuse. Liége 1884.

1685. Morse, Robert M. Water Gas, Argument by —. Boston 1884.

1686. Cummings, John W. and Greenough, Chas. P. Arguments etc. to amend statutes relating to manufacture of illuminating gas. Boston 1884.

1687. Elliott, Arthur H. Report on the methods and apparatus for testing inflammable oils.

1688. Mann, L. Der Atomenbau in den chemischen Verbindungen und sein Einfluss auf die Erscheinungen. Berlin 1884.

Der Vorsitzende: A. W. Hofmann.

Der Schriftführer: A. Pinner.

Mittheilungen.

490. H. Fritz: Ueber gegenseitige Beziehungen physikalischer Eigenschaften der Elemente.

(Eingegangen am 15. August.)

Die in der Vierteljahrsschrift der Naturforschenden Gesellschaft in Zürich, Bd. XVI, 1871 und Bd. XXVI, 1881, besprochenen Untersuchungen des Verfassers über die gegenseitigen Beziehungen der physikalischen Eigenschaften der technisch wichtigsten Metalle und einiger anderer Stoffe, wobei wesentlich das Verhalten der Festigkeit berücksichtigt wurde und wobei in die erste Linie das Gesetz $K = 100 \Delta \left(\frac{a}{\varepsilon}\right)^2$, wenn K den Bruchmodul pro mm² und in kg, E den Elastizitätscoëfficienten, Δ die Dichtigkeit und a die lineare Ausdehnung durch Wärme zwischen 0 und 100° bezeichnet, zu stellen ist, führten zu mancherlei anderweitigen Resultaten, wovon in Nachfolgendem eines von allgemeinerem Interesse wiedergegeben sein soll.

Es stehen nämlich die Produkte aus Atomgewicht (A) und specifischer Wärme (s) (Atomwärme), aus specifischem Gewichte (Δ) und specifischer Wärme (relative Wärme) und aus Schmelztemperatur (t) und specifischer Wärme in folgender einfacher Beziehung:

$$As \cdot \Delta \cdot s = \sqrt[3]{ts}.$$

Der bequemeren Uebersicht halber vereinfachen wir diesen Ausdruck nicht weiter.

Wie die folgende Tabelle zeigt, in welcher für diejenigen Elemente, für welche die nothwendigen Werthe zusammengestellt werden konnten und worin in der letzten Spalte unter s_1 die für die specifische Wärme berechneten Werthe eingetragen sind, bestätigt sich, dass das Produkt aus Atomwärme und relativer Wärme gleich der dritten Wurzel aus dem Produkte der Schmelz- und specifischen Wärme ist. Die Schmelztemperaturen sind mit jeweiligem Abzuge von 200° vom natürlichen Nullpunkte aus gerechnet. Die in den einzelnen Spalten eingetragenen Werthe entsprechen den durch die oben angegebenen Bezeichnungen ausgedrückten Eigenschaften, sowohl in dieser Tabelle der Schwermetalle, wie in den folgenden Zusammenstellungen.

An die Stelle der Atomwärme (A · s) eine Constante zu setzen, ist nicht statthaft, da alsdann vielfach grössere Abweichungen eintreten, als bei Einführung der beobachteten Werthe.

	t Grad	Δ	A	s Beobachtet	s_1 Berechnet
Gallium	30	5.96	69.9	0.0790 (?)	0.0677
Zinn	235 (228)	7.2	117.7	0.0562 (0.0524)	0.0551
Wismuth	265 (250—267)	9.8	207.5	0.0308	0.0331
Thallium	290	11.86	203.7	0.0336	0.0304
Blei	332	11.4	207.0	0.0314 (0.0293)	0.0315
Cadmium	355 (315—400)	8.6	111.8	0.0562 (0.0514)	0.0530
Antimon	425 (432)	6.75	119.9	0.0508	0.0622
Zink	433 (360—450)	6.9 (6.7—7.3)	64.9	0.0956 (0.0927)	0.0891
Silber	954	10.5	107.7	0.0570	0.0587
Gold	1035 (1097)	19.3	196.2	0.0316 (0.0298)	0.0290
Kupfer	1054	8.8	63.2	0.0952 (0.0930)	0.0919
Palladium	1500	11.8 (11.4—12.5)	105.7	0.0593	0.0601
Eisen	1600	7.84	55.9	0.1135	0.1147
Mangan	1600	7.2 (8.0)	53.9	0.1217	0.1234
Nickel	1600	9.0 (8.3—9.3)	58.6	0.1092	0.1026
Wolfram	1700	16.8 (16.6—17.6)	183.6	0.0334 (0.0362)	0.0359
Platin	1780	21.4 (19.5—22.1)	194.4	0.0325 (0.0314)	0.0304
Iridium	1950	22.4 (21.8—22.8)	192.7	0.0317	0.0302
Kobalt	1400 (1500)	8.7	58.6	0.1067	0.1021
Molybdän	1500 (1600)	8.6	95.9	0.0722	0.0775
Chrom	1500 (1700)	6.8	52.4	0.1200	0.1314
Rhodium	1750	12.4	104.1	0.0580	0.0610
Titan	1800 (?)	5.3	50.0	0.1300	0.1585
Uran	1800 (1600)	18.8	119.3	0.0619 (?)	0.0141
Tellur	100	6.2	127.7	0.0474 (?)	0.0511
Arsen	210 Verflüchtigungs-temperatur	5.6	74.9	0.0814	0.0826

Die Abweichungen der berechneten Werthe gegenüber den beobachteten für die specifische Wärme sind bei den Schwermetallen durchweg unbedeutend und könnten durch geringe Aenderung der eingeführten Werthe innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler (theilweise sind abweichende Angaben, namentlich die bedeutenderen, eingeklammert) noch weiter vermindert werden. Grössere Abweichungen zeigen Antimon, Chrom, Titan und Uran.

Bei den Metallen mit hohen Schmelztemperaturen sind die Angaben noch viel zu unbestimmt, um zuverlässige Resultate erwarten zu dürfen; — stimmen doch selbst bei den am besten bekannten Metallen: Gold, Silber, Kupfer u. s. w., trotz der weit niedereren Schmelztemperaturen die Angaben darüber in verschiedenen Quellen oft noch auffallend wenig überein. Hinsichtlich der specifischen Wärme ist bekannt, dass und warum die darüber veröffentlichten Angaben oft nicht wenig von einander abweichen. Bei Antimon beträgt beispielsweise dieselbe zwischen 0 bis 100°: 0.0507, zwischen 0 bis 300°: 0.0550; ähnlich verhält sich Quecksilber. Ob bei Gallium der angeführte Werth auf wiederholten Versuchen beruht, ist unbekannt. Der Nullpunkt für die Schmelztemperatur wurde empirisch bestimmt, er dürfte für einzelne Metalle einer Verschiebung bedürfen, wie wir gleich sehen werden. Ihn unter den gewöhnlichen Nullpunkt zu legen; war derjenigen Elemente halber geboten, deren Schmelzpunkt unter Null liegt. Für Quecksilber mit $t = -39.5^0$, $\Delta = 13{,}6$ und $A = 199.7$ berechnet sich s_1 zu 0.0175, wenn t von $+ 200^0$ über dem natürlichen Nullpunkte genommen wird; rechnet man aber von letzteren aus, dann haben wir $s_1 = 0.02595$ oder sehr nahe dem dafür in der Nähe des Schmelzpunktes gefundenen Werthe von 0.0282, während derselbe von 0 bis 100° zu 0.0333 angegeben wird. Für Temperaturen unter dem Schmelzpunkte liegt uns kein Beobachtungswerth für Quecksilber vor, während bekannt ist, dass die specifische Wärme bei Eis ungefähr die Hälfte derjenigen des Wassers beträgt. In der That berechnet sich bei Eis nach obiger Formel und gleichem Nullpunkte der Werth von $s_1 = 0.4380$. Für Legirungen erhält man:

	t Grad	Δ	s Berechnet	s_1 Beobachtet
Messing (70 Cu, 30 Zn) . .	1015	8.4	0.0931	0.0939 — 0.1100
Bronze (80 Cu, 20 St) . .	900	8.6	0.0820	0.0862
1 Wismuth, 2 Zinn	167.7	8.1	0.0412	0.0450
1 Blei, 1 Zinn	241	9.4	0.0387	0.0407
1 Blei, 2 Zinn	196	8.8	0.0419	0.0451

Für Steinsalz wird angegeben, dass es in Glühhitze schmelze. Setzt man $\Delta = 2.1$ bis 2.2, $A = 58.5$, $s = 0.2190$, dann wird $t = 1056 - 1073^0$.

Unsere Formel giebt somit auch für diese, wie für andere zusammengesetzte Stoffe günstige Resultate.

Aehnlich wie bei den Atomvolumen $\left(\frac{A}{\Delta}\right)$ die Schwermetalle durchweg gruppenweise sich zusammenordnen — die stark magnetischen Eisen, Cobalt. Nickel zwischen 6.6—7.1, die schwach magnetischen Mangan, Chrom, Kupfer zwischen 7.1—7.6, die Platinmetalle Rhodium, Osmium, Iridium, Platin, Ruthenium, Palladium zwischen 8.6—9.4, Gold, Silber zwischen 10.1—10.2, Vanadium, Niobium 14 und 15 u. s. w. —, so besteht auch nach obiger Formel eine Zusammengehörigkeit, und während bei den Leichtmetallen, die ihren Eigenschaften nach sich nahestehenden hinsichtlich der Atomvolumen ein abweichendes Verhalten zeigen, wenn z. B. Lithium $11.9 = 2 \cdot 5.9$, Natrium $23.7 = 4 \cdot 5.9$, Kalium $45.4 = 8 \cdot 5.7$ oder Beryllium 4.3, Magnesium $13.7 = 3 \cdot 4.4$, Calcium $25.6 = 6 \cdot 4.3$, Baryum und Strontium 34 und $35 = 8 \cdot 4.3$ dafür aufweisen, so zeigen auch sie nicht das ganz einfache Verhalten. Der Nullpunkt erfordert hier Verschiebungen, wie folgende Zusammenstellungen zeigen:

	t Grad	Δ	A	s Beobachtet	s_1 Berechnet
Lithium . .	180	0.59	7.0	0.9408	0.9411
Natrium . .	95.6 (90—98)	0.97	23.0	0.2934 (?)	0.2779
Kalium . . .	62.5 (55—63)	0.86	39.0	0.1655 (0.1696)	0.1676

Hierbei tritt an die Stelle von t (vom gewöhnlichen Nullpunkte gerechnet) der Werth $\frac{t+50}{2.50}$; bei

	t Grad	Δ	A	s Beobachtet	s_1 Berechnet
Magnesium .	500 (420—1050)	1.74	24.0	0.2499	0.2522
Aluminium .	700 (600—1300)	2.56	27.0	0.2143 (0.2253)	0.1967

wenn an die Stelle von t der Werth $\frac{t+50}{7.4}$ tritt und bei

	t	Δ	A	s Beobachtet	s_1 Berechnet
Strontium	1800 (?)	2.50	87.4	0.0740	0.0664
Baryum	1800 (?)	4.00	136.8	0.0470	0.0519

wenn an die Stelle von t der Werth $\frac{t+50}{30}$ gesetzt wird.

Wie schon die veränderlichen Nenner (Vielfache der Zahl 2.5) andeuten, lässt sich für die 7 Leichtmetalle eine gemeinschaftliche Formel, welche sämmtliche Werthe leidlich darstellt, aufstellen. Da bei den letzten 4 Metallen aber die Schmelztemperaturen unzuverlässig erscheinen und die Formel von der einfachen Form bedeutend abweicht, so verzichten wir auf die Mittheilung.

Wie sich die Metalloïde hinsichtlich des Atomvolumens wieder näher an einanderschliessen, als die Leichtmetalle — Jod 25.6, Chlor 26, Brom 27.4, Schwefel 15.6, Phosphor 17.0, Selen 18.4 mit den Differenzen 1.4 und nicht zu vergessen Kohlenstoff mit 3.4 und und Bor mit 4.3 (den niedersten Werthen) — so schliessen sich auch die nach unserer Formel berechneten Werthe wieder besser an, als bei den Leichtmetallen, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	t Grad	Δ	A	s Beobachtet	s_1 Berechnet	
Brom . .	22.5 (—7.3)	2.97	79.8	0.0843	0.0824	—
Phosphor	44.2	1.83	31.0	0.1895	0.2299	0.1890
Jod	113.6 (104—115)	4.95	126.6	0.0541	0.0603	0.0541
Schwefel .	114.5 (108—115)	2.05	32.0	0.2026	0.2315	0.2099
Selen . . .	217 (150—250)	4.30	78.8	0.0762 (0.8370)	0.0934	0.0889

Die ersten der berechneten Werthe wurden unter der Einführung der Schmelztemperatur von 200°, wie bei den Schwermetallen, über dem natürlichen Nullpunkte, die zweiten unter Einführung des gewöhnlichen Nullpunktes bei der Schmelztemperatur erhalten. Diese Zahlen stimmen fast ganz genau mit den beobachteten, wie dies bei den meisten Schwermetallen auch der Fall ist, da bei hohen Werthen der Schmelztemperatur der Zuschlag von 73° nur wenig in Betracht kommt. Würde bei Selen der von Berzelius gegebene Werth für t, 102°, eingeführt, dann wird $s_1 = 0.0765$ oder genau dem von Regnault gegebenen Werthe für s gleich.

Sehr zu bedauern ist, dass für eine ganze Reihe von Elementen die Schmelztemperaturen und die Werthe der specifischen Wärme theils

nicht ermittelt, theils kaum annähernd bestimmt oder in Publikationen aufzufinden sind, wodurch eine vollständige Untersuchung nicht möglich und ein abschliessendes Urtheil über das Bestehen des angedeuteten Gesetzes noch zu verschieben ist. Immerhin liefert das Vorliegende einen Beitrag zu den Beweisen der Richtigkeit der Ansicht, dass viele scheinbar complicirte Erscheinungen in ihrem Zusammenhange auf einfache Gesetze zurückführbar sind.

Stellt man die bei der Verbindung der Metalle mit Sauerstoff und Chlor freiwerdende Wärmemenge nach den Versuchen von Dulong, Thomson u. s. w. der Leistungsfähigkeit der Metalle für Wärme oder Elektricität gegenüber, dann findet man für beide Reihen den umgekehrten Gang, wie folgende Zahlen zeigen. In beiden Reihen sind die betreffenden Werthe für Eisen als die Einheit angenommen.

Metalle	Leistungsfähigkeit	Wärmeentwickelung
Silber	8.3	0.10
Kupfer	6.2	0.60
Cadmium	1.7	0.94
Eisen	1	1.00
Zinn	1.2	1.04
Zink	[1.5]	1.10

Zürich, den 11. August 1884.

---

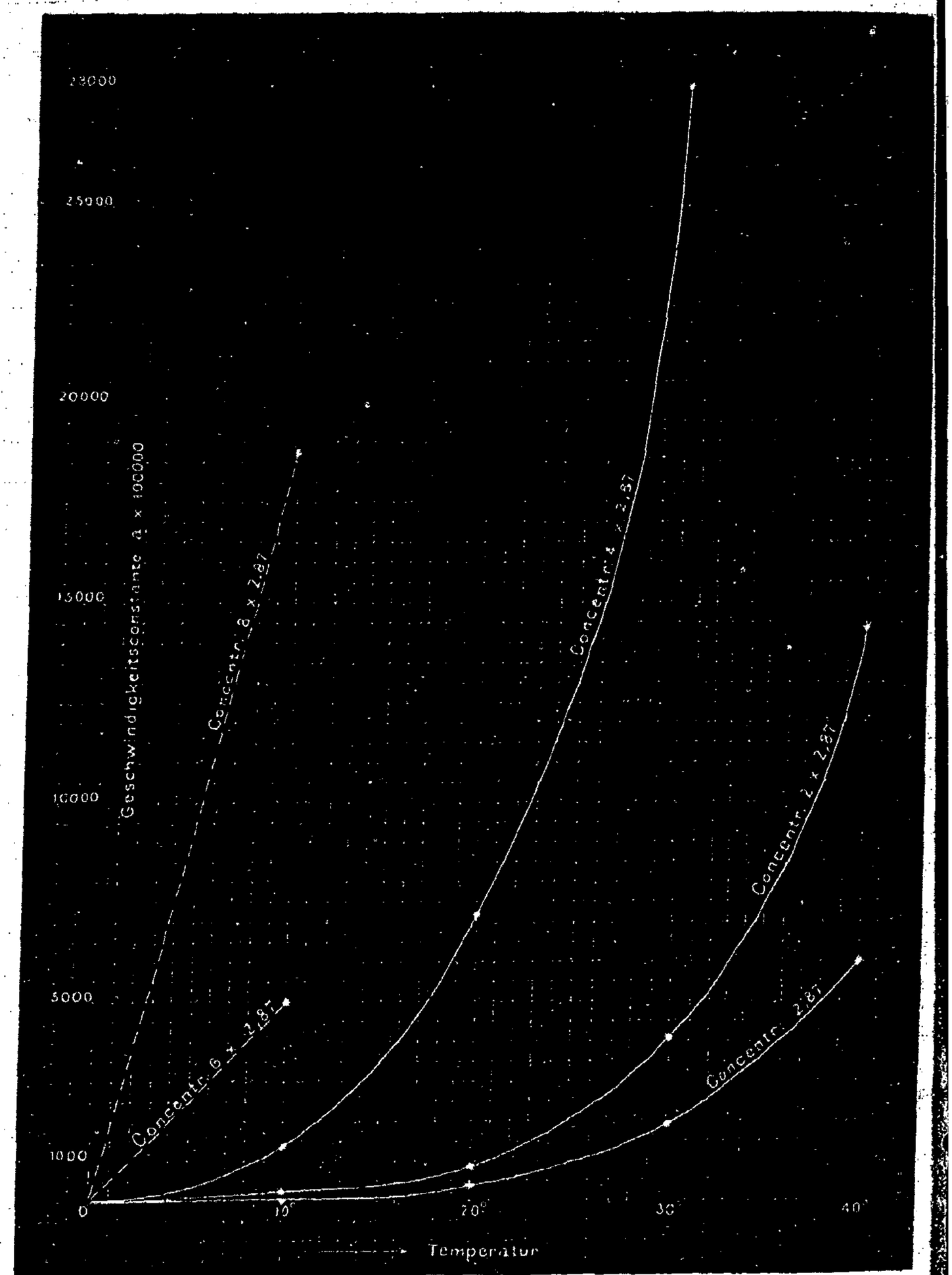
491. F. Urech: Ueber den Einfluss von Temperatur und Concentration der Salzsäure auf die Inversionsgeschwindigkeit der Saccharose.

[II. Abhandlung.]

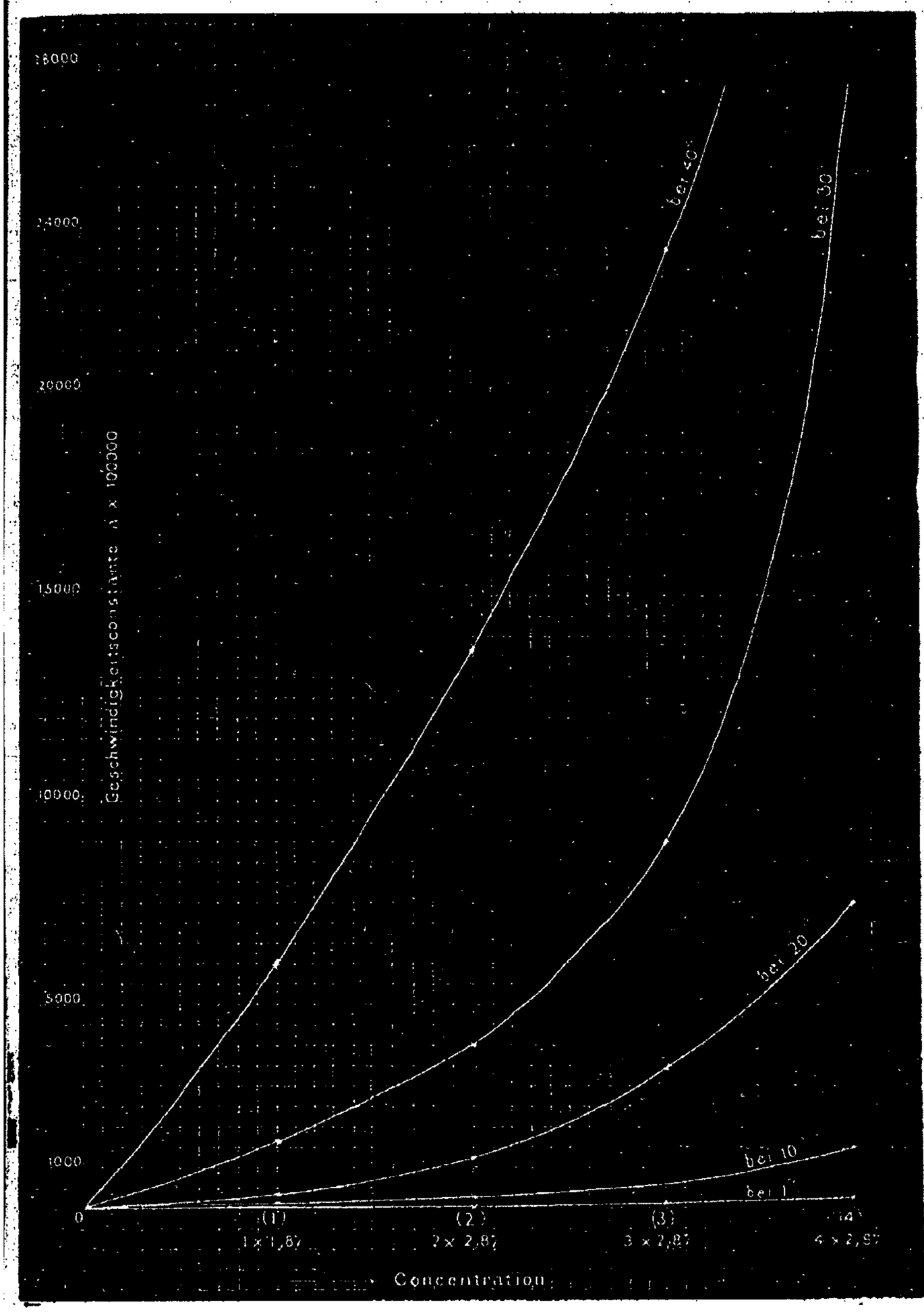
(Eingegangen am 16. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einem Referat (diese Berichte XVII, 272) einer Abhandlung Menschutkin's »über die durch die Temperatur bedingten Veränderungen in der Geschwindigkeit einiger Reaktionen« ist bemerkt, dass über die Abhängigkeit der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen von der Temperatur bis jetzt so gut wie gar keine Arbeiten vorhanden seien. Dies veranlasst mich, auf meine vor zwei Jahren in diesen Berichten XV, 2130 publicirten »Bestimmungen des Einflusses von Temperatur und Concentration der Salzsäure auf die Inversionsgeschwindigkeit der Saccharose« zurückzukommen und die Ergebnisse in ihren Hauptzügen durch graphische und tabellarische Darstellung und gedrängte Besprechung deutlicher hervorzuheben. In Curvennetz I

Curvennetz I.



Curvennetz II.



zeigen für das Wachsen der Constante mit zunehmender Temperatur besonders die säureärmeren Mischungen recht deutlich die Gestalt der einen (ersten) Hälfte der Dissociationscurven, nämlich ein anfangs langsames, dann immer schnelleres Zunehmen der Geschwindigkeitsconstante a mit steigender Temperatur; so weit es aber mir jetzt möglich war, bei erhöhter Temperatur genaue serielle Bestimmungen anzustellen, ist eine Abnahme der Differenz der Geschwindigkeitsconstanten für gleich grosse Temperaturintervalle nicht eingetreten, dass aber eine solche bei noch höheren Temperaturen eintreten würde, so dass also auch das Ende der Curve derjenigen für die Dissociation ähnlich würde, im Ganzen also das gezogene S, wie Menschutkin betreffend seiner angewandten Reaktionen, Ester- und Acetanilidbildung fand, und sich charakteristisch ausdrückt, ist hier nicht wahrscheinlich für schwächere Säureconcentrationen, denn die Inversion ist auch für letztere keine partielle. Für höhere Temperaturen ist die Bestimmung nur mit ganz schwachem Gehalt an Säure nach bisherigen Methoden ausführbar wegen der Raschheit des Verlaufes, und weil bei Anwendung stark concentrirter Säure kein reiner Inversionsvorgang mehr vorhanden ist, so dass man mit der Absicht, die Bestimmungen so weit ausdehnen zu wollen, über das Ziel hinausschiessen würde.

Für die Concentrationscurven des II. Curvennetzes gilt dem eben Gesagten Analoges.

In folgenden zwei Tabellen (siehe Seite 2169) sind I nach Temperaturzunahme und II nach Concentrationszunahme die Geschwindigkeitscoëfficienten vertical geordnet und die Differenzen beigesetzt, beide mit 1000 multiplicirt zur Vermeidung von Nullen. Die Concentration ist in Gramm Chlorwasserstoff in 100 ccm polarimetrisch normaler Zuckerlösung ausgedrückt.

Weiter habe ich in folgender Weise die Versuchsergebnisse berechnet und zusammengestellt. Es wurde die Geschwindigkeitsconstante a verwendet, um die Zeitdauer, welche zum halben Inversionsbetrage (50 pCt.) nöthig ist, zu berechnen, denn bei den seriellen Bestimmungen war es Zufall, wenn dieser Zeitpunkt gerade getroffen wurde. Löst man die Integrationsgleichung nach t, der Zeitdauer in Minuten, so lautet sie $t = \text{Num}\,[\log(2 - \log u) - \bar{1}.63769 - \log a]$ und für $u = 50$ wird $t = \text{Num}\,[\bar{1}.84088 - \log a]$.

Die mittelst dieser Gleichung berechnete Anzahl Minuten für 50procentige Umsetzung wurde nun weiter verwendet, um die verhältnissmässige Zunahme deutlicher zu machen und die Vergleichung derselben für je eine Concentration bei verschiedenen Temperaturen und die verschiedenen Concentrationen bei je einer Temperatur zu erleichtern. Zu diesem Zwecke stehen in den Verticalreihen der

I. Tabelle.

Temperatur	0.287 g HCl		10 × 0.287		20 × 0.287		40 × 0.287	
	a	Diff.	a	Diff.	a	Diff.	a	Diff.
1°	—	—	0.195	0.705	0.600	2.400	2.690	11.310
10°	0.063	0.137	0.900	3.600	3.000	9.500	14.000	61.000
20°	0.200	0.800	4.500	14.500	12.500	27.500	75.000	205.000
30°	1.000	4.000	19.000	41.000	40.000	103.000	280.000	350.000
40°	5.000		60.000		143.000		630.000	

II. Tabelle.

Concentration	1°		10°		20°		30°		40°	
	a	Diff.	a	Diff.	a	Diff.	a	Diff.	a	Diff.
0.287	—	—	0.063	0.837	0.200	4.300	1.000	18.000	5.000	55.000
10 × 0.287	0.195	0.405	0.900	2.100	4.500	8.000	19.000	21.000	60.000	83.000
20 × 0.287	0.600	2.090	3.000	11.000	12.500	62.500	40.000	240.000	143.000	487.000
40 × 0.287	2.690	4.810	14.000	21.500	75.000	—	280.000	—	630.000	—
60 × 0.287	7.500	10.500	35.500	44.500	—	—	—	—	—	—
80 × 0.287	18.000		80.000		—		—		—	

Tabelle III (s. S. 2171) unter C die Quotienten, welche für die überschriebenen Temperaturen angeben, um wie viel mal die Zeitdauer für beigeschriebene Concentration kürzer ist, als bei der schwächsten Concentration. Anderseits stehen in den Horizontalreihen (T) die Quotienten, welche angeben, um wie viel mal die Zeitdauer für überschriebene Temperatur und nebengeschriebene Concentration kürzer ist als bei der niederst angewendeten Temperatur. Dadurch nun, dass die verschiedenen Concentrationen bei denselben fünf verschiedenen Temperaturen 1°, 10°, 20°, 30° und 40° und für diese Temperaturen die gleichen fünf verschiedenen Concentrationen 1, 10, 20, 40, 60 und 80fach angewendet wurden, ist es möglich, durch eine Betrachtung der (C)-Zahlen in horizontaler Richtung zu ersehen, dass sowohl über als unter der Temperatur von 20° der Zeitverbrauch weniger mal kleiner ist, als bei letzterer Temperatur für die nebengeschriebene Concentration im Vergleich zur schwächsten Concentration; so ist z. B. für die Concentration 2×2.87 im Vergleich zur Concentration 2.87 der Zeitverbrauch bei 1° nur 2.8 mal kleiner, bei 10° schon 3.2 mal kleiner und bei 20° ist die Geschwindigkeit sogar 4.1 mal grösser, bei 30° ist sie aber wiederum geringer, nur das 2.67fache, und bei 40° ist der Zeitverbrauch nur der 2.55 Theil. Eine entsprechende Zu- und Abnahme zeigt sich auch für die Concentration 4×2.87, ein Maximum erreichen die Quotienten auch innerhalb 10° und 20°.

Eine Betrachtung der (T)-Zahlen nach der Verticalrichtung zeigt nicht so prägnant und übereinstimmend die Lage eines Maximums der Quotienten wie im vorigen Fall. Ich gehe auf die Einzelergebnisse nicht ein, da ich ihnen noch keine Unumstösslichkeit beilege, bevor ich sie nochmals durch Wiederholung einiger Versuche im Anschluss an ausgedehntere Bestimmungen geprüft haben werde. Nur an dem allgemeinen Ergebniss eines sich zeigenden Maximums der Quotienten für Concentrationszunahme, wenn dieselben nach der Temperaturzunahme hin verglichen werden, halte ich vorläufig fest, dasselbe läge für die hier gebrauchten Concentrationen und das Temperaturintervall von 1° bis 40° nahe der Mitte des letztern. Leider eben erst ist mir eine sehr ausführliche Arbeit »Ueber das Gesetz nach welchem die Einwirkung der Säuren auf den Rohrzucker stattfindet« von L. Wilhelmy [1]) bekannt und deren eingehendes Studium möglich geworden, sowie auch dasjenige einer spätern Arbeit über denselben Gegenstand von Fleury. [2]) Wilhelmy hat nicht nur zuerst das logarithmische Gesetz der Inversionsgeschwindigkeit aus Bestimmungen mit verschiedenen Säuren schon vor fünfunddreissig Jahren entdeckt und mathe-

---

[1]) Annalen der Physik und Chemie, Jahr 1850, Bd. 81, p. 413 und 499.

[2]) Annales de chimie et phys., Jahr 1876, (5) 7, p. 381.

III. Tabelle.

Säure-Concentration		1°		10°		20°		30°		40°		
		Concentration (C)		Concentration (C)		Concentration (C)		Concentration (C)		Concentration (C)		
2.87g	(T)	$\frac{3556'}{3556'}=1$	$\frac{3556'}{3556'}=1$	$\frac{750'}{750'}=1$	$\frac{3556'}{750'}=4.74$	$\frac{219.8'}{219.8'}=1$	$\frac{3556'}{219.8'}=16.18$	$\frac{34.74'}{34.74'}=1$	$\frac{3556'}{34.74'}=102.3$	$\frac{12.13'}{12.13'}=1$	$\frac{3556'}{12.13'}=293.2$	(T)
2×2.87g	(T)	$\frac{3556'}{1271'}=2.8$	$\frac{1271'}{1271'}=1$	$\frac{750'}{230'}=3.2$	$\frac{1271'}{230'}=5.4$	$\frac{219.8'}{53.59'}=4.1$	$\frac{1271'}{53.59'}=23.72$	$\frac{34.74'}{13'}=2.67$	$\frac{1271'}{13.0'}=97.77$	$\frac{12.13'}{4.76'}=2.35$	$\frac{1271'}{4.76'}=267$	(T)
4×2.87g	(T)	$\frac{3556'}{254.8'}=14$	$\frac{254.8'}{254.8'}=1$	$\frac{750'}{39.39'}=19$	$\frac{254.8'}{39.39'}=6.47$	$\frac{219.8'}{10.0'}=21.98$	$\frac{254.8'}{10'}=25.48$	$\frac{34.74'}{2.75'}=12.6$	$\frac{254.8'}{2.75'}=92.66$	$\frac{12.13'}{1.11'}=10.9$	$\frac{254.8'}{1.11'}=229.5$	(T)
6×2.87g	(T)	$\frac{3556'}{65.88'}=54$	$\frac{65.88'}{65.88'}=1$	$\frac{750'}{12.84'}=58$	$\frac{65.88'}{12.84'}=5.13$	—	—	—	—	—	—	(T)
8×2.87g	(T)	$\frac{3556'}{15.52'}=229$	$\frac{15.52'}{15.52'}=1$	$\frac{750'}{3.83'}=196$	$\frac{15.52'}{3.83'}=4.05$	—	—	—	—	—	—	(T)
		(C)		(C)		(C)		(C)		(C)		

matisch begründet, sondern auch den Einfluss der Concentration und Temperatur verschiedener Säuren an grösseren Reihen von Bestimmungen studirt und formulirt; es ergab sich ihm, dass die Geschwindigkeitsconstante nicht proportional der Säuremenge zunimmt, sondern schneller, die Gleichung $\frac{\log Z_0 - \log Z}{t} = MS$, worin Z dem u und M dem a meiner Bezeichnungsweise entspricht, und S das Gewicht wasserfreier Säure bezeichnet, nicht ohne weiteres anwendbar ist, und weiters, dass die Abweichung von der Proportionalität wächst mit abnehmender Verdünnung, also mit zunehmender Concentration der Säure. Wilhelmy führte deshalb anfangs die Säuremenge (wasserfrei berechnet) im umgekehrten Verhältniss zur Wassermenge (w) in die Gleichung ein, oder was auf dasselbe hinauskommt, statt des einfachen Einwirkungscoëfficienten M setzt er den Quotienten aus demselben und der Wassermenge (w), also $\frac{\log Z_0 - \log Z}{t} = \frac{M}{w} . S$.

Diese Gleichung ergab ihm aber doch nur eine annähernde Uebereinstimmung mit den Versuchswerthen. Es ist dieses Ergebniss in Uebereinstimmung mit demjenigen, welches im Schlusssatze meiner früheren Abhandlung ausgesprochen ist; daselbst ist gesagt, dass ich auf ein stärkeres Wachsthum meiner Geschwindigkeitsconstante, als nur einfach umgekehrt proportional dem Wassergehalte schliessen müsse. Wilhelmy findet aber weiters einen nach seiner Meinung vollkommen genauen Ausdruck für den Umwandlungscoëfficienten oder die Geschwindigkeitsconstante, zunächst nur für eine Säure und eine bestimmte Temperatur lautet derselbe $\frac{\log Z_0 - \log Z}{t} = \frac{a^{\frac{S}{w}} . S}{w}$ und in für verschiedene Säuren und Temperaturen erweiterter Form: $\frac{\log Z_0 - \log Z}{t} = \frac{m_t a_t^{\frac{S}{w}} S}{w}$, worin a_t eine für verschiedene Säuren verschiedene Constante und m_t eine noch näher zu bestimmende Function der Temperatur bezeichnet. Zufolge dieser Gleichung würde bei den Säuren, die in Anwendung kamen, es sind Chlorwasserstoff-, Salpeter-, Schwefel- und Phosphorsäure, das Wasser bezüglich seiner Menge gleichmässigen Einfluss ausüben, ob dies auch ausserhalb der Grenzen, innerhalb welcher der Autor die Concentration bei seinen Bestimmungen variiren lässt, zutrifft, werden dahin ausgedehnte Versuche zeigen, eine theoretische Begründung meiner Zweifel daran unterlasse ich deshalb noch.

Die Werthe von a für die verschiedenen Säuren bestimmt Wilhelmy dadurch, dass er die aus den Beobachtungen erhaltenen Werthe für $M = ma^{\frac{S}{w}}$ der Versuchsreihen je einer Säure mit einander com-

binirt, es bleibt dabei m, die Function der Temperatur, constant, da die Mischung jeder einzelnen Reihe während der ganzen Dauer des betreffenden Versuches denselben Temperatureinflüssen unterworfen gewesen war. Durch Einführung der Werthe von a in die zugehörenden Gleichungen $M = ma^{\frac{s}{w}}$ wurde dann für jede Versuchsreihe je einer Säure eine der Anzahl der Beobachtungen entsprechende Reihe von Werthen für m erhalten, aus welchen das Mittel genommen wurde. Durch Berechnung der m für die verschiedenen Temperaturen bei den verschiedenen Säuren findet dann jener Autor, dass das m bei allen Säuren nach demselben Gesetz mit der Temperatur wächst und daher das Verhältniss von $m_{i} : m_{ii} : m_{iii} : m_{iiii}$ der verschiedenen Säuren bei allen den angewandten Temperaturen, jedesmal für eine bestimmte Temperatur verglichen, dasselbe ist; die Werthe für a der 4 untersuchten Säuren werden durch Rechnung abgeleitet für Salzsäure = 12351, Salpetersäure = 664.1, Schwefelsäure = 167.1 und Phosphorsäure = 2.603 und die Werthe für m, derjenige von Salzsäure = 1 gesetzt, für Salpetersäure $m_{ii} = 0.60222$, Schwefelsäure $m_{iii} = 0.42169$ und Phosphorsäure $m_{iiii} = 0.0722365$, mit dem Model $= \log s = 0.434$ multiplicirt, erhält man die wahren Werthe von m.

Die allgemeinen Gleichungen lauten demnach:

$$\text{für } HCl \quad \frac{\log Z_0 - \log Z}{t} = \frac{1.12351^{\frac{s}{w}} . S}{w}$$

$$\text{» } HNO_3 \quad \text{»} \quad = \frac{0.60222 . 664.1^{\frac{s}{w}} . S}{w}$$

$$\text{» } \frac{H_2SO_4}{2} \quad \text{»} \quad = \frac{0.42169 . 167.6^{\frac{s}{w}} . S}{w}$$

$$\text{» } \frac{H_3PO_4}{3} \quad \text{»} \quad = \frac{0.072365 . 2.603^{\frac{s}{w}} . S}{w}$$

Die Richtigkeit dieser Gleichungen, speciell der numerischen Werthe der rechten Seite, lässt sich ausser durch Einführung der Versuchswerthe in die linke Seite auch mittelst der seither von Ostwald aus der Inversionsgeschwindigkeit abgeleiteten Affinitätsgrössen der Säuren prüfen; es verhalten sich letztere wie die Quadratwurzeln der Integrationsconstanten, letztere bei gleicher Temperatur und mit äquivalenten und verdünnten etwa $^1/_2$ Normal-Säurelösungen bestimmt. Es dürfen deshalb in obige Gleichungen für S nicht gleiche Gewichtsmengen wasserfreier Säure eingesetzt werden, sondern solche im Verhältniss der Aequivalentgewichte. Wenn ich deshalb aus einer der zahlreichen Versuchserien Wilhelmy's das Verhältniss 0.24 g wasser-

freie Salzsäure auf 6 g Wasser in die erste Gleichung setze, so ist für die übrigen Gleichungen diese Zahl 0.24 je mit dem Säureäquivalentcoëfficient multiplicirt einzuführen, und man erhält dann für jedes Aequivalent der übergeschriebenen Säuren die Werthe:

Salzsäure,	Salpetersäure,	Schwefelsäure,	Phosphorsäure,
HCl	HNO_3	$\frac{1}{2} H_2SO_4$	$\frac{1}{3} H_3PO_4$
0.0583	0.0651	0.0299	0.00269

Die Quadratwurzeln aus diesen Werthen sind:

$$\sqrt{0.0583} = 0.2415 \qquad \sqrt{0.0651} = 0.2552 \qquad \sqrt{0.0299} = 0.173$$
$$\sqrt{0.00269} = 0.0519$$

und verhalten sich wie:

100 : 105 : 67 : 21.4

während die richtigen aus verdünnteren Lösungen von Ostwald[1]) bestimmten sich verhalten wie:

100 : 100 : 73 : 24.9.

Da in der Abhandlung von Wilhelmy nicht zu ersehen ist, ob er unter wasserfreier Säure bei den drei letzteren etwa die Anhydride versteht, so habe ich auch noch mit diesen Aequivalentverhältnisswerthen die Berechnung angestellt und schliesslich die Verhältnisse der Quadratwurzeln zu

100 : 95 : 63.4 : 18

erhalten, also im Ganzen keine bessere Uebereinstimmung. In beiden Fällen sind aber die Abweichungen nicht grösser als wie sie für nach verschiedenen Reaktionen bestimmten Affinitätsgrössen bis jetzt vorkommen. Man kann daher wohl behaupten, dass nach Umrechnung auf Aequivalentgewichte die Umwandlungscoëfficienten Wilhelmy's für die betreffenden Säuren annähernd die Quadrate der Affinitätsgrössen sind.

Ich ging nun weiter an eine Prüfung meiner Versuchswerthe betreffend den Einfluss der Concentration der Salzsäure und der Temperatur mittelst der Wilhelmy'schen Formel. Es bewegen sich meine Bestimmungen nahezu innerhalb derselben Temperaturgrenzen wie die jenes Autors und ebenso innerhalb derselben Concentrationsgrenzen; ausserdem habe ich noch Reihen von Bestimmungen für zwei viel geringere Concentrationen ausgeführt und es war von besonderem Interesse diese mit in Betracht zu ziehen. Ich stelle hier Geschwindigkeitsconstanten meiner Tabelle (diese Berichte XV, p. 2130) mit den nach der Formel Wilhelmy's $\frac{ma\frac{s}{w}}{S}$ berechneten zusammen. Für a

[1]) Journ. f. prakt. Chemie 29, 401.

ist der Werth 12351 einzusetzen, für $m = m' \times$ Modul, das sind die Werthe für die Temperaturfunction, finden sich die Zahlen von m' in Tabelle III der Abhandlung Wilhelmy's (Pogg. Annalen, Bd. 81, p. 523) in der dritten Verticalreihe für nebenstehende Temperatur:

für	Temperatur	1°	ist	m =	0.10 ×	Modul	=	0.0434
»	»	10°	»	»	0.50	»	=	0.217
»	»	20°	»	»	2.3	»	=	1.00
»	»	30°	»	»	10.5	»	=	4.3
»	»	40°	»	»	33.62	»	=	14.59.

Hierauf folgt die Tabelle siehe Seite 2176.

In Anbetracht, dass auch nur kleine Fehler in den in die Gleichung eingesetzten Concentrationswerthen $\frac{S}{w} = q$ doch als Potenzexponenten die berechneten Geschwindigkeitsconstanten beträchtlich beeinflussen, sind, ausgenommen die getrennt angeführten beiden Reihen für schwächere Concentrationen, die Differenzen zwischen meinen durch Versuche gefundenen und den nach der Wilhelmy'schen Formel berechneten Zahlen nicht der Art, dass entweder erstere unrichtig oder letztere unzulässig erschienen. Enorm sind aber, wie schon bemerkt, die Differenzen für die beiden geringsten Concentrationen, es sind letztere aber auch solche, die jener Autor nicht angewendet oder doch bei der Berechnung seiner Formel ausgeschlossen hat. Das Ergebniss meiner Zusammenstellung ist daher, dass die Formel von Wilhelmy für die Wirkung der Concentration nicht weit über die Grenzen seiner angewandten Variationen im Säuregehalt zulässig ist und wahrscheinlich auch innerhalb dieser Schranken nicht durchweg genau zutrifft, sondern nur im Durchschnitt.

Wie sehr es auch im Interesse einer rein mechanisch-chemischen Auffassung und präcisen mathematischen Formulirung dieser Versuchsobjekte läge, hier noch auf die specielle Ermittelung der einfachen Formel $m = C(1 - \alpha t')\beta^t$ von Wilhelmy für die Funktion der Temperatur einzugehen, um jene Fundamentaluntersuchung für die Fachgenossen der Vergessenheit zu entreissen, so möchte ich doch nicht, ohne vorher selbst weitere dahingehörige Versuchsergebnisse beigebracht zu haben, den Raum dieser Berichte mehr in Anspruch nehmen. Es scheint mir aber auch heutzutage die mechanische Erklärung der chemischen Erscheinungen des flüssigen Aggregatzustandes noch nicht so in's Einzelne möglich zu sein, wie es Wilhelmy schon damals in höchst anerkennenswerther Weise anstrebte, indem er dachte, dass sich vielleicht eine Abhängigkeit der chemischen Kraftwirkung von der Entfernung und zwar da w proportional r^3, wenn r den Abstand zwischen Säure und Salzmolekül bedeutet, eine Abnahme der dritten Potenz dieses Abstandes ergebe. Mit Hülfe der neueren Ergebnisse,

Gramm HCl in 100 ccm	Temperatur 1°		Temperatur 10°		Temperatur 20°		Temperatur 30°		Temperatur 40°	
	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet
6 × 2.87 g $\frac{S}{w} = 0.0957$	0.0075	0.0067	0.0355	0.0322	—	—	—	—	—	—
4 × 2.87 g $\frac{S}{w} = 0.1276$	0.00247	0.00299	0.014	0.014	0.075	0.0666	0.250	0.286	0.630	0.706
2 × 2.87 g $\frac{S}{w} = 0.0638$	0.00060	0.000747	0.0030	0.00358	0.012	0.0166	—	—	0.143	0.1765
1 × 2.87 g $\frac{S}{w} = 0.0319$	0.000195	0.000187	0.009	0.000898	0.0045	0.00416	0.0190	0.0178	0.06	0.06
0.1 × 2.87 g $\frac{S}{w} = 0.00319$	—	—	0.000063	0.00000899	0.0002	0.0000416	0.0011	0.00018	0.005	0.000607
0.5 × 2.87 g $\frac{S}{w} = 0.00159$	—	—	0.000031	0.00000226	—	—	—	—	0.0021	0.000152

die man seither über gesetzmässige Beziehungen zwischen Temperatur und Constitution der verschiedenen Säurelösungen, und den Beziehungen zwischen Wärmetönung und dem Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit gewonnen hat, wird aber ohne Zweifel durch erneutes theoretisches Studium der Versuchsresultate die Erkenntniss vorerst noch in etwas anderer Richtung als jener Autor andeutete, einige Schritte weiter gelangen.

Nicht unterlassen will ich einige frühere chronologische Angaben von mir theils berichtigend, theils präcisirend, hier hervorzuheben, dass dasselbe logarithmische Gesetz der Reaktionsgeschwindigkeit, das Wilhelmy im Jahr 1850 zu allererst, der zugänglichen Literatur nach zu schliessen und später im Jahre 1876 Fleury aus der Inversionsgeschwindigkeit der Saccharose ableitete, dann wieder etwa ein und ein halb Decennium später von Guldberg und Waage (publicirt 1867) und von Esson [1]) und Harcourt, von letzterem aus der Einwirkung eines grossen Ueberschusses an Jodwasserstofflösung auf Wasserstoffdioxyd (eingereicht 1865, publicirt 1866), als von allgemeinerer Anwendbarkeit aufgefunden wurde. Im Jahre 1870 sehen wir von Hurter [2]) diese Formel ohne Anwendung von Infinitesimalrechnung einfach aus dem Bildungsgesetz für fallende geometrische Reihe abgeleitet und am Weldon-Verfahren respective der Oxydation von Manganoxydul als zutreffend nachgewiesen. Im gleichen Jahrzehnt (1876) gelangte Boguski [3]) für Einwirkung überschüssigen Marmors auf Salzsäure mittelst höherer Analysis zu derselben Gleichung und ein Jahr später hat Hood [4]) ausser dieser Gleichung auch noch solche für reaktionsäquivalente und überreaktionsäquivalente Mischungen zweier Ingredienzien aufgestellt, und an speciellen Reaktionen, so an der Reaktion von Chlorat auf Ferrosulfat geprüft.

Auch Berthelot giebt im »Essay de mecanique chimique« public. 1879, die richtige Gleichung für Esterbildung aus reaktionsäquivalenten Ingredienzmengen, während seine Integralgleichung für den Fall, wo nur ein Ingredienz verschwindet, von der allgemein angenommenen abweicht. Schon Guldberg und Waage haben aber im Jahre 1867, und ganz besonders Esson [5]) im Jahre 1865 Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen für speciellere Fälle entwickelt, namentlich letzterer hat für complicirtere Fälle, wo mehrere mit einander verknüpfte Reaktionen in einem System zusammentreffen, Gleichungen aufgestellt und durch mit Harcourt erhaltene Versuchsergebnisse

---

[1]) Philosoph. Transaction, 1866 und 1867.
[2]) Chemical News 1870 (22), p. 193.
[3]) Diese Berichte IX, 1646.
[4]) Philosoph. Magazin (5) 6, 371; 8, 121.
[5]) Appendix: Philosoph. Transact. 1866.

über Wechselwirkung von Permanganat und Oxalsäure bestätigt gefunden, und für variirende Mischungsverhältnisse weiter entwickelt. Seine programmartige theoretische Abhandlung ist aber nicht durch ausführliche deutsche Referate allen auf diesem Gebiete Arbeitenden genauer bekannt geworden. Aehnliche Gleichung hat Ostwald[1]) für Methylacetatzersetzung durch Säuren bei Gegenwart von Alkohol aufgestellt und Superpositionsgleichung genannt. Van 't Hoff's[2]) Untersuchungen über Einwirkung von Wasser auf Chloressigsäure gehen darin weiter vor, dass er bei Aufstellung der Differentialgleichung die aktive Masse, wie sie durch thermochemische Vorgänge beeinflusst wird, zum Ausdrucke bringt; und Warder[3]) hat für Zersetzung des tertiären Amylacetats die Wirkung des Druckes durch gasförmiges Entstehungsprodukt auf die aktive Masse in die Geschwindigkeitsgleichung eingeführt. Schliesslich sei darauf aufmerksam gemacht, dass Van 't Hoff in seinem, in diesem Jahr 1884 erschienenen Werke »Etudes de dynamique chimique« nicht nur im Zusammenhang mit mechanisch-chemischen Theorien eine systematische Zusammenstellung der Hauptformeln über Reaktionsgeschwindigkeit giebt, sondern auch mit seinen und seiner Schüler Reicher und Schwab Versuchsergebnissen viel neue Gesichtspunkte eröffnet für Forschungen auf diesem Gebiete.

Tübingen 1884.

---

492. Johannes Wislicenus: Ueber die Reduktion des Phtalsäureanhydrides durch Zink und Eisessigsäure.

(Eingegangen am 16. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei Gelegenheit einer Untersuchung über die Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Phtalyldichlorür und Phtalsäureanhydrid, über welche ich im letzten Februar der Königl. Bayrischen Akademie der Wissenschaften kurzen Bericht erstattet habe und ausführlichere Abhandlung demnächst in Liebig's Annalen veröffentlichen werde, machte ich die Beobachtung, dass das Phtalsäureanhydrid in seiner Reaktionsfähigkeit dem Chlorid kaum nachsteht und dieselben Produkte wie dieses liefert.

---

[1]) Journ. für prakt. Chemie 28, 468.
[2]) Ansichten über die organische Chemie 1881, 101.
[3]) Scientif. Proceeding of the Ohio mec. Inst. 1883.

Es lag nun der Gedanke nahe, dass sich das Phtalsäureanhydrid möglicherweise anstatt des Chlorides zur Bereitung von Phtalid werde verwenden lassen, wenn man es mit nascirendem Wasserstoff behandelt. Diese Vermuthung hat sich zusammen mit einer weiteren, dass vielleicht gleichzeitig Diphtalyl und seine Wasserstoffderivate entstehen könnten, vollkommen bestätigt.

Löst man je 200 g Phtalsäureanhydrid auf dem Wasserbade in 1 kg absoluter Eisessigsäure, so verschwindet in kleinen Portionen eingetragener Zinkstaub beim Umschütteln sehr schnell. Dabei steigt die Temperatur oft bis zu heftigem Sieden der Flüssigkeit, ohne dass sich Wasserstoffgas entwickelt. Sehr bald beginnt die Ausscheidung von kleinen zarten Nädelchen, welche die Masse zeitweise breiig erstarren lassen. Neu eingetragene Quantitäten von Zinkstaub verschwinden nun beim Umschütteln nicht mehr vollständig, da sie von dem gebildeten festen Körper umhüllt werden. Hat man so ca. 300 g Zinkstaub zugegeben, so wird die ständig auf dem Dampfbade erhitzte Masse wieder dünnflüssiger, und jetzt macht sich die Entwickelung von Wasserstoffgas durch blasiges Auftreiben des schlammigen Bodensatzes bemerkbar. Man saugt die noch heisse Flüssigkeit schnell von letzterem ab und wäscht den auf dem Filter bleibenden Schlamm noch einigemale mit wenig Eisessig aus.

Beim Erkalten scheidet die essigsaure Lösung reichliche Massen äusserst zarter Nädelchen ab, welche auf dem Filter gesammelt, mit etwas Eisessigsäure und darauf mit Wasser gewaschen werden und nach dem Trocknen eine lockere verfilzte hellgelbe Masse bilden. Derselbe Körper befindet sich auch noch in reichlichen Mengen in dem ungelöst gebliebenen Antheile mit unverändertem Zinkstaub gemischt und wird von letzterem durch Ausziehen mit Salzsäure befreit. Bei der Elementaranalyse giebt der Körper Zahlen, welche den für Diphtalyl, mit welchem auch alle Eigenschaften übereinstimmen, berechneten noch besser entsprechen, als sie Ador vor Jahren in meinem Laboratorium an dem aus Phtalyldichlorür mit molekularem Silber dargestellten Diphtalyl fand.

Die Abscheidung aus der heissen Lösung in Eisessig liess in letzterem ein vortreffliches Mittel zum Umkrystallisiren des Diphtalyls erkennen. Siedender Eisessig nimmt dasselbe ziemlich reichlich auf und scheidet es beim Erkalten in Gestalt äusserst zarter Nädelchen so vollständig wieder ab, dass die kalte Mutterlauge beim Verdünnen mit Wasser nur leicht getrübt wird.

Durch zwei- bis dreimaliges Umkrystallisiren wird das Diphtalyl vollkommen farblos erhalten. Bei 320° schmilzt es noch nicht, wohl aber bei etwas höherer Temperatur und lässt sich dann im Kohlensäurestrome verlustlos sublimiren.

Die Elementaranalysen ergaben jetzt 73.41—73.45 pCt. Kohlenstoff und 3.11—3.15 pCt. Wasserstoff, während die Formel $C_{16}H_8O_4$ 72.73 und 3.03 pCt. verlangt.

Wird die von dem Rohdiphtalyl abfiltrirte kalte eisessigsaure Lösung mit Wasser verdünnt, so trübt sie sich stark und lässt bald einen reichlichen flockigen Niederschlag fallen, dessen Zusammensetzung nach dem Waschen mit verdünnter Essigsäure und Wasser zwischen den Formeln $C_{16}H_{10}O_4$ und $C_{16}H_{12}O_4$ liegt und bei verschiedenen Darstellungen schwankt.

In der That liegt hier ein Gemenge zweier Körper von obigen Formeln vor, von denen $C_{16}H_{10}O_4$ neutral, $C_{16}H_{12}O_4$ aber eine Säure ist. Durch Erwärmen der Masse mit überschüssiger Sodalösung wird letztere leicht in Lösung gebracht und aus der von dem zurückgebliebenen Antheile abfiltrirten Flüssigkeit durch Salzsäure als anfangs flockig, bald körnig werdende Masse gefällt.

Der in Soda unlösliche Antheil liefert nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen bei der Analyse Zahlen, welche den für die Formel $C_{16}H_{10}O_4$ berechneten ohne Weiteres sehr nahe kommen. Er lässt sich aus grossen Mengen siedenden absoluten Alkohols, in welchem Diphtalyl fast unlöslich ist, umkrystallisiren und bildet dann ebenfalls zarte farblose Nadeln, welche zwischen 228 und 229° schmelzen und trefflich stimmende Analysenresultate liefern (C 72.14 H 3.76 gefunden, 72.18 und 3.76 berechnet). Die als Hydrodiphtalyl zu bezeichnende Substanz löst sich in siedender Eisessigsäure ausserordentlich leicht auf und krystallisirt beim Erkalten grösstentheils in derberen Nadeln als aus Alkohol wieder heraus. Der in dem Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur gelöst bleibende Antheil ist jedoch nicht unbeträchtlich. Er kann durch Ausfällen mit Wasser wieder gewonnen werden.

Die aus dem Rohhydrodiphtalyl mit Sodalösung ausgezogene und mit Salzsäure gefällte Säure löst sich sehr leicht in heissem, wenig in kaltem starkem Weingeist und schiesst in kurzen, dicken vierseitigen Prismen mit stark geneigter Basisfläche an. Die Krystalle sind durchsichtig und besitzen starken Glasglanz. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 198.5°. Die Elementaranalyse gab zur Formel $C_{16}H_{12}O_4$ bestens stimmende Zahlen (71.54 pCt. Kohlenstoff und 4.60 pCt. Wasserstoff statt 71.64 und 4.48 pCt.). In Wasser so gut wie unlöslich, wird sie durch 1 Molekül Kaliumhydrat in ein leicht lösliches Salz übergeführt, welches auf Zusatz von Silbernitrat das sehr beständige schneeweisse Silbersalz $C_{16}H_{11}AgO_4$ fallen lässt. Kocht man eine abgewogene Quantität der Säure kurze Zeit mit gemessenem Ueberschuss von Normalkalilösung, so findet man durch Zurücktitriren, dass jetzt zwei Moleküle Alkali neutralisirt sind.

Die Säure ist daher eine einbasische Lactonsäure und mag Hydrodiphtallactonsäure heissen.

Uebersäuert man die Lösung ihres zweibasischen Salzes mit Chlorwasserstoff, so scheidet sich die zweibasische Hydrooxydiphtalylsäure in farblosen Prismen ab, deren Analyse genau zur Formel $C_{16}H_{14}O_5$ stimmende Zahlen ergab (C = 67.12 H = 4.90 statt 67.13 und 4.91). Letztere schmilzt, wenn sie als Pulver im Kapillarröhrchen in ein 170° heisses Bad getaucht wird, sofort, schäumt dabei unter Wasserabgabe stark auf, erstarrt und schmilzt nun erst wieder bei 198.5°.

Kocht man Hydrodiphtallactonsäure am Steigrohr mit Jodwasserstoff und Phosphor, so geht sie ziemlich leicht in die von Graebe bei derselben Behandlung des Diphtalyls erhaltene aber nicht näher untersuchte Säure $C_{16}H_{14}O_4$, welche ich Dibenzyl-Diorthocarbonsäure zu nennen vorschlage, über.

Die von dem Gemenge von Diphtalyl und Diphtallactonsäure abfiltrirte verdünnte essigsaure Lösung lässt bei annäherndem Neutralisiren mit Soda farblose glänzende Krystalle fallen, welche Phtalid sind. Eine grosse Menge des letzteren bleibt übrigens gelöst, kann aber der Flüssigkeit leicht durch Ausschütteln mit Aether entzogen werden.

Aus warmem Aether und Alkohol krystallisirt das Phtalid in derben, durchsichtigen stark lichtbrechenden Prismen, aus siedendem Wasser in Nadeln, welche stets den Schmelzpunkt 73° zeigen. Es scheint Baeyer und Hessert entgangen zu sein, dass das Phtalid unverändert flüchtig ist und sich destilliren lässt. Der Siedepunkt liegt unter einem Drucke von 750 mm bei 281.5° (corrig. 286.5°).

Das Rohphtalid war noch durch (indessen stets nur sehr geringe Mengen) andere Körper verunreinigt, welche vielleicht die von Hessert dargestellten Wasserstoffadditionsprodukte desselben sind.

Die vom Phtalid befreite wässrig-essigsaure Lösung enthielt schliesslich noch beträchtliche Mengen von Zinksalzen, in welchen essigsaures Zink stark überwiegt, indessen auch viel phtalsaures und etwas hydrodiphtallactonsaures Zink vorhanden ist. Säuert man die fast bis zur Bildung einer Krystallhaut eingedampfte, heisse Flüssigkeit mit starker Salzsäure an, so scheidet sich zunächst etwas Hydrodiphtallactonsäure aus, welcher beim Erkalten reichliche Krystallisationen von Phtalsäure folgen, welche bis zu 30 pCt. vom Gewichte des angewendeten Phtalsäureanhydrides betragen.

Um zu versuchen, ob sich nicht auch dieser Antheil noch in Condensations- und Reduktionsprodukte verwandeln lasse, habe ich mehrmals reines Phtalsäureanhydrid mit sorgfältig gereinigter, hundertprocentiger Eisessigsäure und von Oxyd und Feuchtigkeit ganz befreitem Zinkstaub behandelt, indessen ohne den gewünschten Erfolg.

Es rief das die Vermuthung hervor, dass Diphtalyl vielleicht überhaupt nicht das Produkt der Reduktion des Phtalsäureanhydrids durch nascirenden Wasserstoff, sondern derjenigen durch Zink allein sei und nach der Gleichung:

$$4\,C_8H_4O_3 + 2\,Zn = 2\,C_8H_4ZnO_4 + C_{16}H_8O_4$$

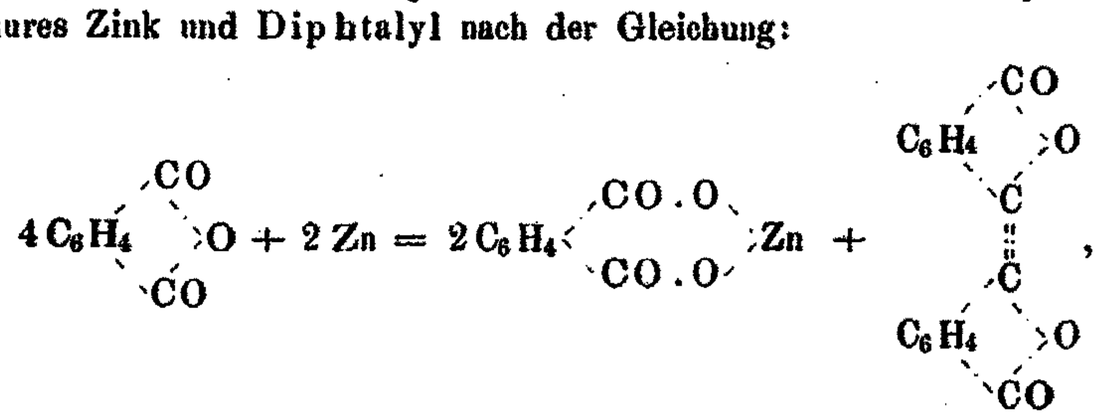
entstehe.

Ein besonderer Versuch bestätigte diese Vermuthung sofort.

Als geschmolzenes Phtalsäureanhydrid bei 130—140° mit soviel oxydfreiem Zinkstaube versetzt wurde, dass das Gemisch noch einen dünnen Brei bildete, erstarrte sie nach einigen Stunden, während welcher die Temperatur durch ein Oelbad auf gleicher Höhe erhalten wurde, zu einer steinharten Masse. Das Gläschen wurde nach dem Erkalten zerbrochen, das Produkt gepulvert und so lange im Kohlensäurestrome auf 180—200° erhitzt, bis keine Spur Phtalsäureanhydrid mehr sublimirte. Siedendes Wasser zog nun viel phtalsaures Zink aus, welches durch Analyse der mittels Salzsäure abgeschiedenen Phtalsäure und ihres Natriumsalzes identificirt wurde. Der in Wasser unlösliche Rückstand wurde hierauf bis zur Entfernung alles Zinks mit Salzsäure erwärmt. Es hinterblieb ein zarter Krystallschlamm von Diphtalyl, welches aus siedender Eisessigsäure umkrystallisirt und durch die Elementaranalyse als solches bestätigt wurde.

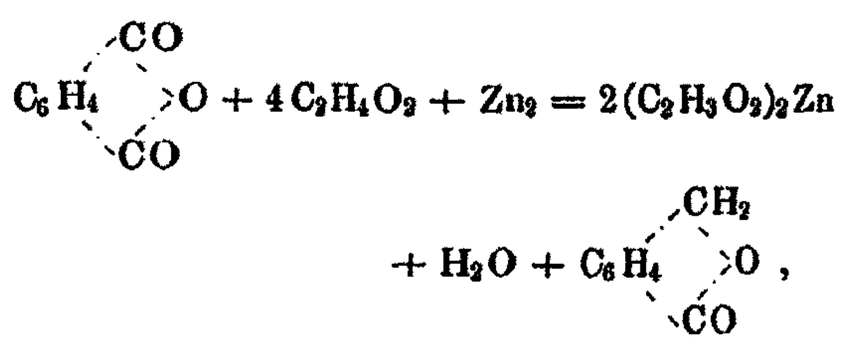
Bei der Einwirkung von Zinkstaub auf eine eisessigsaure Lösung entstehen daher

1) ohne Mitwirkung von nascirendem Wasserstoff: phtalsaures Zink und Diphtalyl nach der Gleichung:

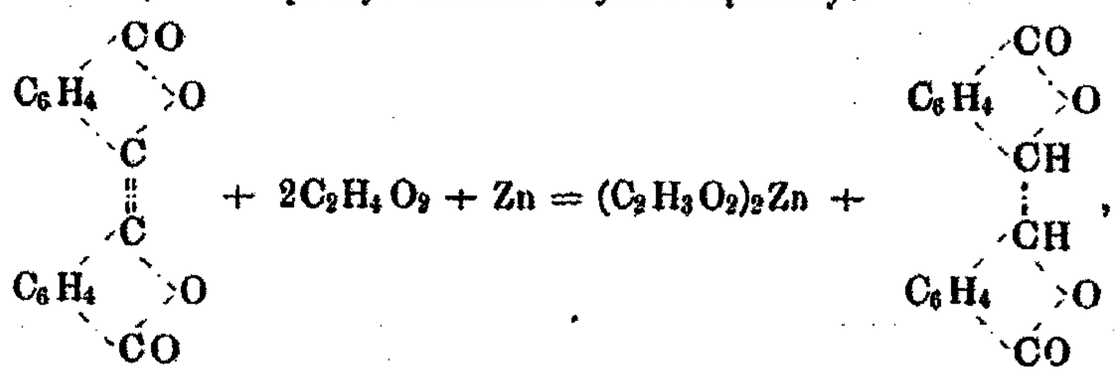


2) durch die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff

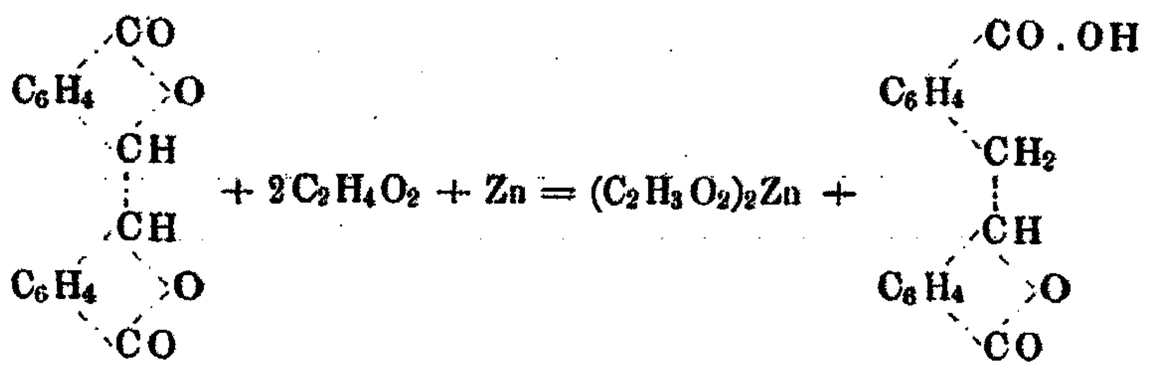
a) auf Phtalsäureanhydrid das Phtalid:



b) auf Diphtalyl zunächst Hydrodiphtalyl:

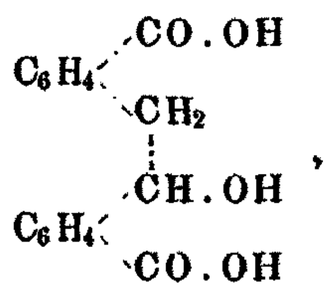


aus diesem dann als letztes Wasserstoffadditionsprodukt die Hydrodiphtallactonsäure:



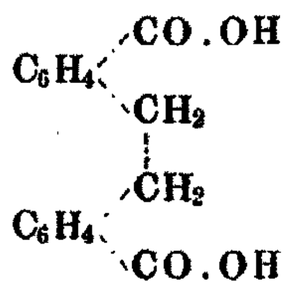
welche durch überschüssiges Alkali in das Salz der zweibasischen

Hydrooxydiphtalylsäure,



verwandelt, durch Jodwasserstoff aber zu

Dibenzyldiorthocarbonsäure,



reducirt wird.

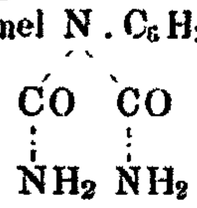
Die Ausbeuten an Produkten sind ziemlich gute. Die an Diphtalyl und seinen Wasserstoffadditionsprodukten beträgt 20—25 pCt., an Phtalid 30—35 pCt. des angewendeten Phtalsäureanhydrides, wozu noch mehr als 30 pCt. Phtalsäure kommen.

Ich bin einerseits mit der näheren Untersuchung der aus dem Hydrodiphtalyl durch Alkali entstehenden zweibasischen Dihydroxysäure, wie der Derivate der Hydrodiphtalyllactonsäure, andrerseits mit der Prüfung der Allgemeinheit der an dem Phtalsäureanhydrid verlaufenden Reduktionen an anderen Säureanhydriden beschäftigt.

493. Peter Griess: Ueber die Einwirkung von cyansaurem Kalium auf Meta-Nitroamidobenzoësäure.

(Eingegangen am 16. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von den fünf isomeren Uramidonitrobenzoësäuren, welche ich bis jetzt kennen gelehrt habe, enthalten drei die Gruppen (NO_2) und ($NH.CO.NH_2$) gegenseitig in der Ortho-Stellung, wogegen sie sich in den beiden anderen in der Para-Stellung zu einander befinden. Es lag mir daran auch eine Uramidonitrobenzoësäure darzustellen, in welcher die genannten Gruppen die Meta-Stellung zu einander einnahmen, und es stand zu erwarten, dass sich eine solche durch Einwirkung von cyansaurem Kalium auf die, wie es scheint, von Grube[1]) entdeckte und neuerdings von Hübner[2]) genauer beschriebene Meta-Nitroamidobenzoësäure $C_6H_3(\overset{5}{N}O_2)(\overset{3}{N}H_2)(\overset{1}{C}OOH)$ bilden würde. Bezügliche Versuche, welche ich angestellt, haben ergeben, dass dieses in der That der Fall ist, jedoch entsteht bei dieser Reaktion gleichzeitig auch noch eine zweite Säure, welche ich nach der rationellen Formel $N.C_6H_3(NO_2)(COOH)$ constituirt betrachte und für welche



ich demgemäss die Bezeichnung Diuramidonitrobenzoësäure in Vorschlag bringen möchte. Von beiden Säuren erlaube ich mir hier eine ganz kurze Beschreibung zu geben. Ihre Darstellung geschieht in folgender Weise: In eine kalte wässerige Lösung von rohem cyansauren Kalium wird nach und nach soviel Meta-Nitroamidobenzoësäure eingetragen, bis sie etwa bis zur Hälfte mit dieser Säure gesättigt ist. Man erhitzt nun die Mischung einige Stunden auf 50—60°, übersättigt sie darauf mit Essigsäure, in Folge dessen sie in der Regel gallerartig erstarrt, lässt wiederum mehrere Stunden lang ruhig stehen und fügt endlich verdünnte Salzsäure in einem grossen Ueberschuss hinzu, durch welche die beiden neuen Säuren, namentlich beim Erkalten, so gut wie vollständig abgeschieden werden. Man filtrirt nun, wäscht die auf dem Filter verbleibenden Säuren mehrmals mit kaltem Wasser und presst sie darauf zwischen Fliespapier. Die Trennung derselben kann entweder auf die Weise bewerkstelligt werden, dass man das Gemisch mehreremals mit Wasser auskocht, durch welches die Uramidonitrobenzoësäure ziemlich leicht, die Diuramidonitrobenzoësäure aber fast gar nicht aufgenommen wird, oder indem man dieses Ge-

[1]) Diese Berichte X, 1703.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 222, 81.

misch durch Kochen mit in viel Wasser aufgeschlämmtem kohlensaurem Baryum in die Baryumsalze überführt und letztere dann durch Umkrystallisiren von einander trennt, wobei darauf Rücksicht zu nehmen, dass das Baryumsalz der Uramidonitrobenzoësäure in kaltem Wasser ziemlich leicht, das der Diuramidonitrobenzoësäure aber fast ganz unlöslich ist. Durch Zusatz von verdünnter Salzsäure zu den so geschiedenen Baryumsalzen werden die Säuren in Freiheit gesetzt und dann durch Umkrystallisiren aus Alkohol vollständig gereinigt.

Uramidonitrobenzoësäure,

$$\begin{array}{l} \overset{5}{N}H.C_6H_3(\overset{3}{N}O_2)(\overset{1}{C}OOH) \\ \vdots \\ CO \\ \vdots \\ NH_2 \end{array} \qquad + H_2O.$$

Dieselbe ist ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser und krystallisirt daraus beim Erkalten in hellgelben Nadeln fast vollständig wieder aus. Aus heissem Alkohol, in welchem sie viel leichter löslich ist, als in Wasser, schiesst sie, beim langsamen Krystallisiren, mitunter auch in zarten vierseitigen Blättchen an. Von Aether wird sie nur sehr mässig aufgenommen. Ihr Geschmack ist stark bitter. Beim Erhitzen in einer Probirröhre verpufft sie unter Bildung eines gelben Rauches und mit Hinterlassung von viel Kohle.

Baryumsalz, $\left(\begin{array}{l} \overset{5}{N}H.C_6H_3(\overset{3}{N}O_2)(\overset{1}{C}OO) \\ \vdots \\ CO \\ \vdots \\ NH_2 \end{array}\right), Ba + 5H_2O.$

Es bildet gelbe in heissem Wasser leicht und in kaltem ziemlich leicht lösliche Warzen.

Löst man die Uramidonitrobenzoësäure in kalter rauchender Salpetersäure von 1.5 spec. Gewicht auf, so verwandelt sie sich, in derselben Weise wie die fünf bereits bekannten Uramidonitrobenzoësäuren, in eine Uramidodinitrobenzoësäure, welche ich nach der Formel

$$\begin{array}{l} N.C_6H_3(NO_2)(COOH) \\ CO \quad NO_2 \\ \vdots \\ NH_2 \end{array}$$

constituirt betrachte und über welche ich erst später in meiner ausführlichen Abhandlung über die Abkömmlinge der Uramidobenzoësäuren näher berichten werde.

Diuramidonitrobenzoësäure,

$$\begin{array}{l} \overset{5}{N}.C_6H_3(\overset{3}{N}O_2)(C\overset{1}{O}OH) \\ \quad\wedge\wedge \\ CO\ \ CO \\ \quad\vdots\ \ \ \vdots \\ NH_2\ NH_2 \end{array} \qquad + 2H_2O\ ^{1)}.$$

Diese Säure krystallisirt in nahezu ganz weissen mikroskopisch kleinen Nädelchen oder Blättchen, die fast immer zu Klümpchen oder Wärzchen vereinigt sind. Selbst in kochendem Wasser ist sie nur sehr wenig löslich und auch nur schwer löslich in heissem Alkohol, aus welchem sie jedoch zweckmässiger Weise umkrystallisirt werden kann. Aether nimmt sie ebenfalls nur schwer auf. Sie schmeckt, wie die zuvor beschriebene Säure, stark bitter und verhält sich wie diese, auch wenn man sie in einer Probirröhre für sich erhitzt. Durch Zinn und Salzsäure wird sie in eine, aus kochendem Wasser in weissen haarfeinen Nadeln krystallisirende, neue Amidosäure verwandelt.

Baryumsalz, $\left(\begin{array}{l} \overset{5}{N}.C_6H_3(\overset{3}{N}O_2)(C\overset{1}{O}O) \\ \quad\wedge\wedge \\ CO\ \ CO \\ \quad\vdots\ \ \ \vdots \\ NH_2\ NH_2 \end{array}\right)_2, Ba + 7\tfrac{1}{2}H_2O.$

Dieses Salz ist selbst in kochendem Wasser nur sehr schwer löslich und scheidet sich daraus beim raschen Erkalten in kleinen hellgelben, mikroskopischen Kügelchen aus, wogegen es beim langsamen Auskrystallisiren in Nädelchen erhalten wird. Von Alkohol wird es gar nicht aufgenommen. Nähere Angaben über die Diuramidonitrobenzoësäure, sowie über mehrere Abkömmlinge derselben muss ich mir ebenfalls für eine spätere Gelegenheit aufsparen. Soviel wie mir bekannt, sind ihr ähnlich constituirte Säuren bis jetzt noch nicht bekannt geworden. Bemerken möchte ich noch, dass sie sich auf den Typus des Biurets beziehen lässt, wogegen die Uramidonitrobenzoësäuren sämmtlich als Substitutionsprodukte des, meiner Ansicht nach noch hypothetischen Carbamids betrachtet werden können, wie durch folgende Formel versinnlicht wird:

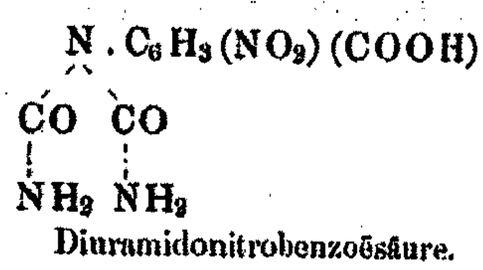
$$\begin{array}{l} NH_2 \\ \vdots \\ CO \\ | \\ NH_2 \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{l} NH.C_6H_3(NO_2)(COOH) \\ \vdots \\ CO \\ \vdots \\ NH_2 \end{array}$$

Carbamid (noch unbekannt) — Uramidonitrobenzoësäuren

---

[1]) Nur die aus Alkohol krystallisirte Säure enthält Krystallwasser, nicht aber die aus ihrer wässerigen alkalischen Lösung durch Salzsäure gefällte.

Biuret



Diuramidonitrobenzoësäure.

494. H. v. Pechmann und J. B. Cohen: Ueber die Verbindungen der Phenole mit Acetessigäther.

[Dritte Mittheilung.] [1])

[Aus dem chem. Laborat. der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

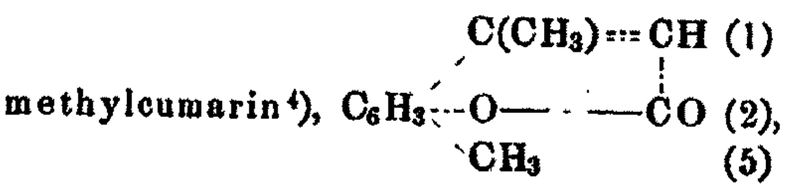
(Eingegangen am 16. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Anschlusse an die früher [2]) beschriebenen in der Seitenkette substituirten Cumarine haben wir noch einige andere in diese Klasse gehörige Verbindungen dargestellt und damit weitere Belege für die Allgemeinheit der Reaktion, welcher sie ihre Entstehung verdanken, beigebracht. Bei einer Vergleichung der aus Acetessigäther gewonnenen Cumarine mit den gewöhnlichen Cumarinen hat sich ferner herausgestellt, dass diejenigen Glieder beider Reihen, welchen das natürliche Phenol zu Grunde liegt, in allen Eigenschaften und besonders in ihren Farbenreaktionen die grösste Analogie an den Tag legen. Ein Blick auf die am Ende dieser Mittheilung befindliche Tabelle wird dies bestätigen.

Die Darstellung der im Folgenden beschriebenen Verbindungen fand nach der allgemein anwendbaren, für das β-Methylumbelliferon gegebenen Vorschrift statt.

Parakresol und Acetessigäther.

Das durch Vereinigung von Parakresol mit Acetessigäther entstehende, schon früher [3]) beschriebene Cumarin des Toluols kann auch als



[1]) In der 2. Mittheilung, diese Berichte XVII, 2129, soll es S. 2134, Zeile 8 von oben β-Methylumbelliferonmethylätherdibromid statt β-Methylbromumbelliferonmethylätherdibromid heissen und ist die Formel dementsprechend abzuändern.

[2]) v. Pechmann und Duisberg, diese Berichte XVI, 2119.

[3]) Diese Berichte XVI, 2127.

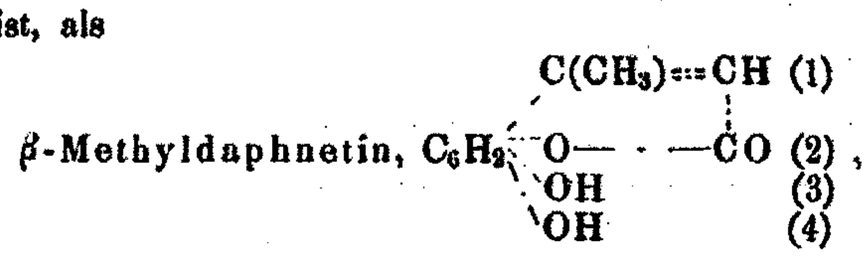
[4]) Vgl. A. Baeyer: Zur chemischen Nomenclatur, diese Berichte XVII, 960.

bezeichnet werden. In der citirten Abhandlung war unerwähnt geblieben, dass diese Verbindung bei 148° schmilzt und durch die Analyse ihre Zusammensetzung bestätigt wurde.

	Berechnet für $C_{11}H_{10}O_2$	Gefunden
C	75.9	75.8 pCt.
H	5.8	5.7 »

Pyrogallol und Acetessigäther.

Das durch Verbindung dieser beiden Substanzen entstehende Dioxycumarin ist ebenfalls schon beschrieben worden [1]). Dasselbe muss, nachdem unterdessen die Constitution des Daphnetins [2]) aufgeklärt worden ist, als



aufgefasst werden. Es gleicht dem Daphnetin in jeder Hinsicht. Ausser den schon früher angeführten Reaktionen hat es noch folgende mit demselben gemeinsam: Kocht man mit Bisulfit, bis alles gelöst ist, so ruft Eisenchlorid eine intensiv blaue Farbenerscheinung hervor, versetzt man aber die Bisulfitlösung mit Ammoniak und dann mit Ferricyankalium, so tritt eine rothgelbe Reaktion ein.

Da die von Wittenberg [3]) unter dem Namen »Allylendigalleïn« beschriebene Substanz nach Entstehungsweise und Eigenschaften für identisch mit dem β-Methyldaphnetin angesehen werden muss, so dürfte die Nichtexistenz eines Körpers von der Zusammensetzung des Allylendigalleïns als bewiesen gelten.

Orcin und Acetessigäther.

Die durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Orcin und Acetessigäther entstehende Verbindung ist schon von Wittenberg [4]) dargestellt und analysirt worden. Da dessen analytische Resultate erheblich von den unserigen abweichen, haben wir den Körper etwas näher untersucht und gezeigt, dass derselbe, wie nicht anders zu erwarten war, ebenfalls in die Klasse der Cumarine aufzunehmen ist. Er muss als ein Methylderivat des von v. Pechmann und Welsh [5]) aus Orcin und Aepfelsäure dargestellten Homoumbelliferons oder als

---

[1]) Diese Berichte XVI, 2127.
[2]) Diese Berichte XVII, 933, 1081.
[3]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 26, 68.
[4]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 26, 69.
[5]) Diese Berichte XVII, 1649.

β-6-Dimethylumbelliferon, C_6H_2 (C(CH₃)=CH (1); O— —CO (2); OH (4); CH₃ (6))

aufgefasst werden. Er krystallisirt aus Alkohol in bei 248—250° schmelzenden Nadeln, welche bei dieser Temperatur theilweise sublimiren. Er ist leicht in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol und Chloroform löslich, fast unlöslich in Wasser. Von concentrirter Schwefelsäure wird er mit gelber Farbe aufgenommen, ebenso von verdünnten Alkalien; diese Lösungen zeigen keine Fluorescenzerscheinung. Wird er durch Kochen mit Bisulfit in Lösung gebracht, so verursacht Eisenchlorid das Auftreten einer rothen Färbung, eine Reaktion, welche auch dem Homoumbelliferon zukommt. Die Analyse gab folgende Zahlen:

Berechnet für $C_{11}H_{10}O_3$		Gefunden
C	69.5	69.2 pCt.
H	5.3	5.3 »

Acetylverbindung. Die zur Controlle dargestellte Acetylverbindung krystallisirt aus Alkohol in weissen Nädelchen, die bei 195° schmelzen und leicht in Alkohol, Eisessig, Benzol und Chloroform, schwer in Aether, nicht löslich in Wasser sind.

Berechnet für $C_{13}H_{12}O_4$		Gefunden
C	67.2	67.0 pCt.
H	5.2	5.0 »

Phloroglucin und Acetessigäther.

Ebenso leicht wie andere Phenole vereinigt sich Phloroglucin mit Acetessigäther unter Bildung des mit dem β-Methyldaphnetin isomeren

4-6-Dioxy-β-Methylcumarin, C_6H_2 (C(CH₃)=CH (1); O— —CO (2); OH (4); OH (6))

Aus Alkohol umkrystallisirt bildet es farblose, bei 282—284° schmelzende Nadeln.

Berechnet für $C_{10}H_8O_4$		Gefunden
C	62.5	62.4 pCt.
H	4.2	3.9 »

Es ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Wasser, Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Aether. Von verdünnten Alkalien wird es leicht aufgenommen. Seine Lösungen fluoresciren nicht. In wässeriger Lösung bewirkt Eisenchlorid keine Reaktion, essigsaures Blei giebt einen gelben Niederschlag. Mit Bisulfit giebt es keine Farbenreaktionen. Das neue Dioxycumarin verhält sich demnach ganz anders als das Aesculetin; auf die Schlüsse, welche sich daraus für die Constitution des letzteren ziehen lassen, ist kürzlich [1]) aufmerksam gemacht worden.

Acetylverbindung. Diese krystallisirt aus Alkohol in weissen, glänzenden Nadeln.

Berechnet für $C_{14}H_{12}O_6$		Gefunden
C	60.9	60.9 pCt.
H	4.3	4.4 »

Schmp. 138—140°. Unlöslich in Wasser, schwer in Aether, leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform.

β-Naphtol und Acetessigäther.

Diese beiden Körper vereinigen sich unter Mitwirkung von concentrirter Schwefelsäure zu einem

β-Methylcumarin des Naphtalins, $C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix} C(CH_3)=CH \\ O\text{———}CO \end{matrix}\right.$.

Dasselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen, glänzenden Nadeln, welche bei 161—162° schmelzen.

Berechnet für $C_{14}H_{10}O_2$		Gefunden
C	80.0	79.6 pCt.
H	4.8	4.9 »

Es ist löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, von Wasser oder Aether wird es kaum aufgenommen. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit urangrüner Fluorescenz.

Die folgende Tabelle enthält eine vergleichende Zusammenstellung der Hauptreaktionen der von den gleichen Phenolen sich ableitenden Cumarine.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 1651.

Schmelzpunkt	Umbelliferon 224°	β-Methylumbelliferon 248°	Homoumbelliferon 248°	β-6-Dimethylumbelliferon 250°	Daphnetin 255°	β-Methyldaphnetin 235°	Aeskuletin 270°	4-6-Dioxy-β-Methylcumarin 284°
Phenol, von dem sich der Körper ableitet	Resorcin		Orcin		Pyrogallol		Oxyhydrochinon?	Phloroglucin
Die Lösung in verdünnten Alkalien zeigt	blaue Fluorescenz	blaue Fluorescenz mit einem Strich in's Röthliche	blaue Fluorescenz	—	—	—	blaue Fluorescenz	—
Fe_2Cl_6	—	—	—	—	grüne Färbung	grüne Färbung	grüne Färbung	—
Mit Bisulfit gekocht, auf Zusatz von Fe_2Cl_6	—	—	rothe Färbung	rothe Färbung	intensiv blaue Färbung	intensiv blaue Färbung	intensiv blaue Färbung	—
Mit Bisulfit gekocht, auf Zusatz von NH_3 und K_3FeCy_6	—	—	—	—	rothgelbe Färbung	rothgelbe Färbung	rothgelbe Färbung	—

495. R. Nahnsen: Ueber β-Thiophensäure.

(Eingegangen am 16. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit machten in diesen Berichten V. Meyer und H. Kreis[1]) Mittheilung von einer Thiophensäure, C_4H_3SCOOH, welche nach der Merz'schen Methode durch Destillation von thiophensulfosaurem Natron mit Blutlaugensalz und Verseifen des Nitriles dargestellt wurde. Dem Wunsche, diese Säure in grösserer Menge darzustellen, um sie einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen, stand die sehr geringe Ausbeute nach dieser Methode entgegen; ich unternahm es daher, auf den Rath meines hochverehrten Lehrers, des Hrn. Prof. Victor Meyer, mit Monojodthiophen, welches leicht rein erhalten werden kann, die Wurtz'sche Synthese der Benzoësäure nachzuahmen. Zugleich liess sich hoffen, auf diese Weise die Frage zu entscheiden, ob die Substitution von Wasserstoff im Thiophen durch die Sulfogruppe und das Jod an derselben oder an verschiedener Stelle erfolge, je nachdem eine mit der bekannten Thiophensäure identische oder isomere entstehen werde.

Die erwartete Reaktion

$$C_4H_3SJ + ClCOOC_2H_5 + 2Na = C_4H_3SCOOC_2H_5 + NaJ + NaCl$$

ging in unverhofft glatter Weise von Statten.

Vermischt man, nach dem Muster der Wurtz'schen Synthese, einen Theil Jodthiophen mit wenig mehr als dem halben Theil Chlorkohlensäureäther und dem 30fachen Gewicht einprocentigen Natriumamalgams, so bemerkt man schon gleich nach dem Mischen eine Salzabscheidung. Am Rückflusskühler in ein Salzbad gestellt, geräth die Flüssigkeit sehr bald unter Mitwirkung eigener Erwärmung in lebhaftes Sieden; gegen Ende der Operation, das bei Anwendung von 50 g Jodthiophen in ungefähr einer Stunde eintritt — bei der Wurtz-schen Synthese der Benzoësäure bedarf es mehrtägigen Erhitzens — pflegt die Reaktionswärme einige Minuten lang ein stürmisches Aufkochen zu bewirken, während dessen die bislang noch dickflüssige Masse über dem Quecksilber zu braunen breiigen Klumpen erstarrt; indem man unter tüchtigem Umschütteln noch kurze Zeit erhitzt, vollendet sich der Process.

Die erkaltete Masse wird, anstatt dass man sie nach Wurtz mit Aether auszieht, zum Abfliessenlassen des Quecksilbers auf einen Trichter geschüttet, in denselben Kolben zurückgegeben und mit Wasserdampf behandelt. Das Destillat enthält ausser einem Oel eine grosse Zahl blendend weisser Krystallflimmerchen suspendirt, deren

[1]) Diese Berichte XVI, 2174.

Zusammensetzung noch nicht erforscht ist. Man schüttelt mit Aether aus, destillirt den Aether ab und kocht das rückständige Oel fünf Stunden lang mit concentrirtem wässerigem Kali. Nach dem Verdünnen mit Wasser trennt man die Lösung von dem unangegriffen gebliebenen Oel — hauptsächlich Jodthiophen —, übersättigt mit Schwefelsäure und schüttelt mit Aether aus. Der beim Verdunsten der ätherischen Lösung verbleibende Rückstand wird einige Zeit in ammoniakalischer Lösung mit Thierkohle gekocht und liefert nach dem Filtriren und Ansäuern einen Brei feiner weisser Nadeln.

Die Analyse dieser Krystallnadeln erwies, dass eine Thiophensäure vorlag:

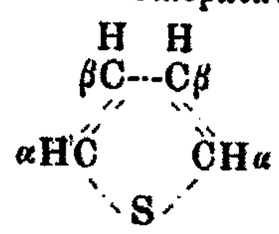
0.1922 g Substanz lieferten 0.3536 g $BaSO_4$.

	Gefunden	Berechnet für C_4H_3SCOOH
S	25.29	25.08 pCt.

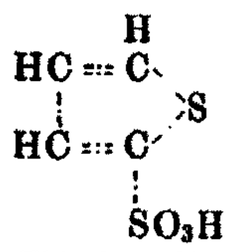
Die Bestimmung des Schmelzpunktes entschied sofort, dass diese Thiophensäure isomer mit der aus thiophensulfosaurem Natron erhaltenen war, indem reine Krystalle der neuen Thiophensäure, sowohl solche aus wässeriger Lösung, wie durch Sublimation gewonnen, den constanten Schmelzpunkt 129° (corr.) zeigten, während der Schmelzpunkt der von V. Meyer und H. Kreis dargestellten Thiophensäure bei 118° gefunden wurde.

Diese Isomerie zweier Thiophensäuren bestätigt von neuem die Voraussehung von V. Meyer[1]), dass die Monosubstitutionsprodukte des Thiophens in isomeren Modificationen auftreten können.

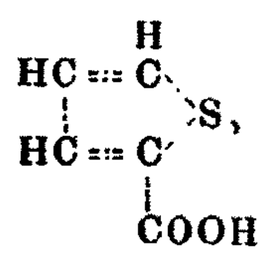
Den Erwägungen von V. Meyer[1]) zufolge ist, unter Zugrundelegung folgender Formel für das Thiophen:



in der durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Thiophen entstehenden Sulfosäure die α-Modification zu vermuthen; es erscheint daher angezeigt, die daraus entstehende Thiophensäure vorläufig als α-Thiophensäure, die ihr isomere aus Jodthiophen als β-Thiophensäure zu bezeichnen; oder in den entsprechenden Formeln entsteht aus:

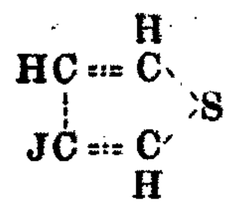


α-Thiophensulfosäure

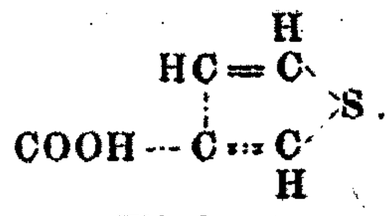


α-Thiophensäure

[1]) Diese Berichte XVII, 1563.



β-Jodthiophen



β-Thiophensäure

Die β-Thiophensäure ist in ihren Eigenschaften der Benzoësäure sehr ähnlich. Aus heissem Wasser wird sie leicht in farblosen Nadeln, durch Sublimation in langen, durchsichtigen, platten Nadeln erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 129° (corr.); bei 260° (corr.) destillirt sie unter Verbreitung der für Benzoësäure charakteristischen, zum Husten reizenden Dämpfe, fast unzersetzt über. In festem Zustande ist ihr Geruch sehr gering; ebenso ihr Geschmack. Mit Schwefelsäure und Isatin erhitzt, erzeugt sie eine schöne blaue Lösung.

Mit Metallsalzlösungen giebt die β-Thiophensäure folgende Fällungen:

mit Silbernitrat weiss, käsig;
» Bleizucker weiss, voluminös;
» Quecksilberoxydulnitrat weiss, krystallinisch;
» Eisenchlorid gelb, sehr voluminös;
» Lösungen von Cu, Cd, Zn, FeO, CoO, NiO, HgO, Ba, Ca, Mg entsteht keine Fällung. Genauer untersucht wurden das Kalk-, Silber- und Barytsalz, welche völlige Analogie mit den entsprechenden Benzoaten zeigen.

β-thiophensaures Silber, $C_4H_3SCOOAg$.

Das β-thiophensaure Silber wird in reichlicher Menge als glänzende durchsichtige Blättchen oder Nadeln erhalten, wenn man heisse verdünnte Lösungen von β-thiophensaurem Ammon und Silbernitrat vermischt und erkalten lässt. Es ist in heissem Wasser einigermaassen, in kaltem wenig löslich.

0.1084 g des über Schwefelsäure getrockneten Salzes hinterliessen beim Glühen, Betupfen mit Salpetersäure und nochmaligem Glühen 0.0497 g Ag.

	Gefunden	Berechnet
Ag	45.85	45.93 pCt.

β-thiophensaurer Kalk, $(C_4H_3SCOO)_2Ca$, $3H_2O$.

Durch Kochen einer wässerigen Lösung von β-Thiophensäure mit gepulvertem Doppelspat, Filtriren und Einengen wird β-thiophensaurer Kalk in langen, zu dichten Büscheln gruppirten Spiessen krystallisirt erhalten, welche in Wasser leicht löslich sind. Die einige Stunden bis

zur Constanz über Chlorcalcium getrockneten Krystalle verlieren bei 120° alles Wasser.

0.2825 g verloren 0.043 g H_2O.

	Gefunden	Ber. f. 3 Mol. H_2O	Ber. f. $2^3/_4$ Mol. H_2O
H_2O	15.28	15.54	14.45 pCt.

Es zeigt daher der β-thiophensaure Kalk in seiner Krystallisation mit 3 Molekülen Wasser wiederum völlige Analogie mit dem Kalkbenzoat, während im α-thiophensauren Kalk von V. Meyer und H. Kreis[1]) der Wassergehalt von $2^3/_4$ Molekülen auf ein Molekül $(C_4H_3SCOO)_2Ca$ constatirt wurde.

0.1848 g des entwässerten Salzes gaben 0.08625 g $CaSO_4$.

	Gefunden	Ber. f. $(C_4H_3SCOO)_2Ca$
Ca	13.75	13.60 pCt.

β-thiophensaurer Baryt $(C_4H_3SCOO)_2Ba$, $2H_2O$.

In analoger Weise wie das Kalksalz erhalten, stellt der β-thiophensaure Baryt kleine glänzende Krystalle dar, die in Wasser leicht löslich sind und über Chlorcalcium getrocknet zwei Moleküle Krystallwasser enthalten, von dem sie durch Erhitzen auf 120° befreit werden.

0.2062 g des über $CaCl_2$ getrockneten Salzes verloren bei 120° 0.0169 g H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $(C_4H_3SCOO)_2Ba + 2H_2O$
H_2O	8.20	8.43 pCt.

0.1876 g des getrockneten Salzes lieferten 0.1113 g $BaSO_4$.

	Gefunden	Ber. f. $(C_4H_3SCOO)_2Ba$
Ba	35.07	35.06 pCt.

β-Thiophensäurechlorid, C_4H_3SCOCl.

Das β-Thiophensäurechlorid wurde aus β-Thiophensäure und Phosphorpentachlorid analog wie Benzoylchlorid dargestellt. Es ist eine farblose, unzersetzt bei 190° (uncorr.) siedende Flüssigkeit von demselben penetranten Geruch, der das Benzoylchlorid charakterisirt. Es wurde sofort auf Aether und Amid verarbeitet.

β-Thiophensäureäthylester, $C_4H_3SCOOC_2H_5$.

Leicht aus dem β-Thiophensäurechlorid und Alkohol rein erhalten, stellt das β-Thiophensäureäther eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit dar, die den angenehmen Geruch des Benzoeäthers in frappanter Aehnlichkeit zeigt und constant bei 218° (corr.) siedet.

Bei der Analyse lieferten 0.2057 g Substanz 0.3053 g $BaSO_4$.

	Gefunden	Ber. f. $C_4H_3SCOOC_2H_5$
S	20.41	20.54 pCt.

Bestimmung des spezifischen Gewichtes:

Gewicht des β-Thiophensäureäthers im Pyknometer = 0.5606,
» » Wassers im Pyknometer . . . . . = 0.4853.

Spezifisches Gewicht bei 29° = 1.1155.

β-Thiophensäureamid, $C_4H_3SCONH_2$.

Das β-Thiophensäureamid wird leicht aus dem β-Thiophensäurechlorid und kohlensaurem Ammon nach dem Umkrystalliren aus heissem Wasser in farblosen derben Prismen erhalten, vom Schmelzpunkt 180° (uncorr.). Der auffallend hohe Schmelzpunkt — Benzamid schmilzt bei 128° — wurde bei dem aus β-thiophensaurem Ammon durch mehrstündiges Erhitzen auf 240° gewonnenen β-Thiophensäureamid bei 180° bestätigt gefunden. Die Ausbeute nach letzterer Methode war gering, indem viele Zersetzungsprodukte, wie Schwefelwasserstoff, Thiophen, Acetamid, gebildet wurden.

Stickstoffbestimmung: 0.1483 g β-Thiophensäureamid lieferten bei 20° und 729 mm Barometerstand: 15.1 ccm Stickstoff, entsprechend 11.16 pCt. Stickstoff; berechnet 11.05 pCt. Stickstoff für $C_4H_3SCONH_2$.

Nitro-β-Thiophensäure.

Die Nitrirung der β-Thiophensäure verläuft glatt, wenn man dieselbe in das mehrfache Gewicht rauchender Salpetersäure einträgt und durch einiges Abkühlen Sorge trägt, dass die Erwärmung eine mässige bleibt. Die so erhaltene klare Lösung wird mit Wasser verdünnt, mit Aether ausgeschüttelt, der Aether verdunstet. Es hinterbleibt ein gelbes Oel, welches auf dem Wasserbade allmählich fest wird. Die feste Masse schmilzt beim Behandeln mit heissem Wasser, löst sich jedoch in viel heissem Wasser völlig auf. Aus der Lösung krystallisiren zuerst nur derbe gelbe Prismen, später auch lange, weiche Nadeln. Bei der Stickstoffbestimmung wurden aus 0.0786 g der prismatischen Krystalle 5.8 ccm N bei 22° und 726 mm Barometerstand erhalten, entsprechend 7.97 pCt. N; berechnet für $C_4H_2S{<}^{COOH}_{NO_2}$ 8.11 pCt. N.

Augenblicklich im Studium unterbrochen, hoffe ich nach Wiederaufnahme desselben bald eine Charakteristik dieser Nitroprodukte, sowie deren Reduktionsprodukte mittheilen zu können.

Zürich, Laboratorium des Professor Victor Meyer.

496. R. Nahnsen: Untersuchungen in der Thiophengruppe.

(Eingegangen am 16. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ueber das Dithiënyl.

Vor einigen Monaten brachte ich[1]) in diesen Berichten die Mittheilung von der Entstehung von Dithiënyl $\begin{matrix} C_4H_3S \\ \vdots \\ C_4H_3S \end{matrix}$ beim Durchleiten von Thiophen durch glühende Röhren. Da mir damals nur sehr geringe Mengen Dithiënyl zur Verfügung standen, war ich nicht in der Lage, die Analyse, welche einen Mindergehalt an Schwefel von 1.3 pCt. ergeben hatte, zu wiederholen. Nunmehr in den Besitz neuen Materials gelangt, habe ich eine neue Analyse ausgeführt.

0.1143 g Substanz gaben 0.3193 g $BaSO_4$.

	Gefunden	Ber. f. $C_8H_6S_2$
S	38.40	38.60 pCt.

Das Dithiënyl wurde aus dem rohen Produkt mit Vortheil durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen.

Aus einer heissen Lösung in Alkohol oder Eisessig krystallisirt es leicht in atlasglänzenden Blättchen; der Schmelzpunkt liegt bei 83°, der corrigirte Siedepunkt constant bei 266°.

Das Dithiënyl löst sich leicht in concentrirter Schwefelsäure zu einer, im durchscheinenden Licht rothbraun, im auffallenden Licht tiefgrün erscheinenden Flüssigkeit. Beim Eingiessen dieser Lösung in Wasser scheidet es sich unverändert wieder aus. Es unterscheidet sich hierin sehr vom Thiophen, welches mit Schwefelsäure unter Bildung eines dicken Breies reagiert. Durch vorsichtiges Erwärmen der Lösung in Schwefelsäure mit Isatin entsteht eine schöne violettblaue Lösung. Zur Charakterisirung des Dithiënyls wurde die Sulfosäure und das Perbromsubstitutionsprodukt desselben dargestellt.

Dithiënylsulfosäure, $C_8H_5S_2SO_3H$.

Eine Lösung von Dithiënyl in dem 20fachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure wurde 1 Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt, in Wasser gegossen und in bekannter Weise auf das Barytsalz der Sulfosäure verarbeitet. Dasselbe wurde beim Eindampfen seiner Lösung als gelbbraune krystallinische Masse erhalten, welche

[1]) Diese Berichte XVII, 789.

an der Luft Wasser anzieht, so dass eine Bestimmung etwaigen Krystallwassergehalts nicht gelingt. Das bei 170° getrocknete Salz erwies sich als

Dithiënylmonosulfosaurer Baryt $\left(\begin{matrix} C_4H_3S \\ \vdots \\ C_4H_2S\text{---}SO_3 \end{matrix}\right)$.

0.3623 g des bei 170° getrockneten Salzes ergaben 0.1355 g $BaSO_4$.

	Gefunden	Ber. f. $(C_8H_5S_2SO_3)_2Ba$
Ba	21.68	21.86 pCt.

Das entsprechende Kaliumsalz ist zerfliesslich. Mit Salmiak destillirt, liefert dieses Salz wiederum Dithiënyl, gekennzeichnet durch die fluoreszirende Lösung in Schwefelsäure und die blauviolette Lösung beim Erwärmen mit Isatin und Schwefelsäure.

Zur Darstellung des

Perbromdithiënyl, $\begin{matrix} C_4Br_3S \\ | \\ C_4Br_3S \end{matrix}$,

wurde eine Lösung von Dithiënyl in Eisessig mehrere Stunden auf dem Wasserbade mit überschüssigem Brom erwärmt. Die erhaltene Krystallmasse wurde abfiltrirt und zur Entfernung niedriger, substituirter Bromderivate mit viel Alkohol ausgekocht, das rückständige weissgelbe Pulver aus heissem Benzol umkrystallisirt.

0.06935 g Substanz lieferten 0.1207 g AgBr.

	Gefunden	Ber. für $C_8Br_6S_2$
B	74.13	74.97 pCt.

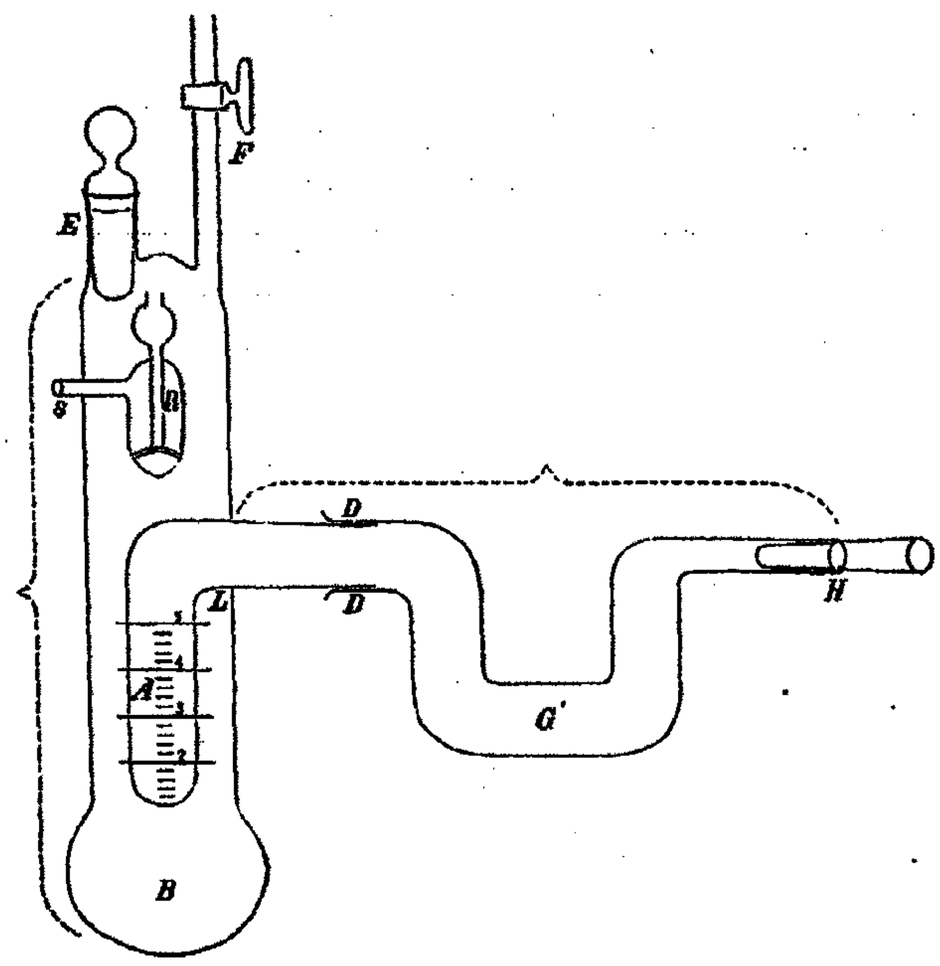
Das Perbromdithiënyl ist in heissem Alkohol und kaltem Benzol sehr wenig löslich, leicht in kochendem Benzol, aus welcher Lösung es in kleinen Nadeln krystallisirt. Sein Schmelzpunkt liegt bei 255° (uncorr.).

497. O. Schall: Ueber eine Beziehung zwischen Molekulargewicht und Verdampfungsgeschwindigkeit bei Flüssigkeiten.

(Eingegangen am 16. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

I. Apparat und Versuchsmethode.

Der beigezeichnete Apparat ist derselbe, mit welchem ich in der vorläufigen Mittheilung[1]) die Versuche, betreffend Benzol, Schwefelkohlenstoff und Wasser ausführte.



Anstatt der Volumzunahme der Dämpfe wird hier die Zeit der Abnahme einer Flüssigkeitsmenge um einen bestimmten Betrag durch Verdampfung gemessen. Zu diesem Zwecke ist das zur Aufnahme der Versuchssubstanz bestimmte innere Röhrchen *A* (1 cm innerer Durchmesser) mit $^1/_5$ ccm Theilung versehen, welche sich am besten bis möglichst nahe zur Biegung *L* erstreckt. An *A*, welches in das Kolbenrohr *B*, wie Fig. verdeutlicht, eingeschmolzen ist, schliesst sich, durch Einschleifung bei *D* fest anliegend die Vorlage *C*. *R* ist der schon beschriebene Siederegulator. *E* dient zum Einfüllen der Heizflüssigkeit. Der Genauigkeit halber wog ich vor Einschmelzung von *A* in *B* jeden einzelnen Fünftelcubikcentimeter mit Quecksilber aus,

[1]) Diese Berichte XVI. 3011.

mir solchergestalt eine genaue Correktionstabelle für die Graduirung schaffend. Ebenso bestimmte ich (aus weiter unten zu ersehenden Gründen) die Höhe der Biegung *L* bis zum ersten Theilstrich. Um nun stets unter demselben Winkel auf die Theilstriche visiren zu können (was von Wichtigkeit, da man beim Ablesen durch eine Dampfschicht getrennt ist) muss man ein Kathetometer anwenden. Ich ersetzte denselben einfacher durch folgende Anordnung.

Auf dem Dampfmantel *B* war horizontal gegenüber der Graduirung von *A* eine zweite, derselben genau gleiche angebracht. Ausserdem sorgte an Stelle des Kathetometerfernrohrs eine passende Linse für die nöthige Deutlichkeit des Gesichtsfeldes. Die Linse konnte einen vierkantigen, mit Theilung versehenen Glasstab entlang vermittelst eines verstellbaren Lufschlittens und feiner Schraube auf und nieder bewegt werden.

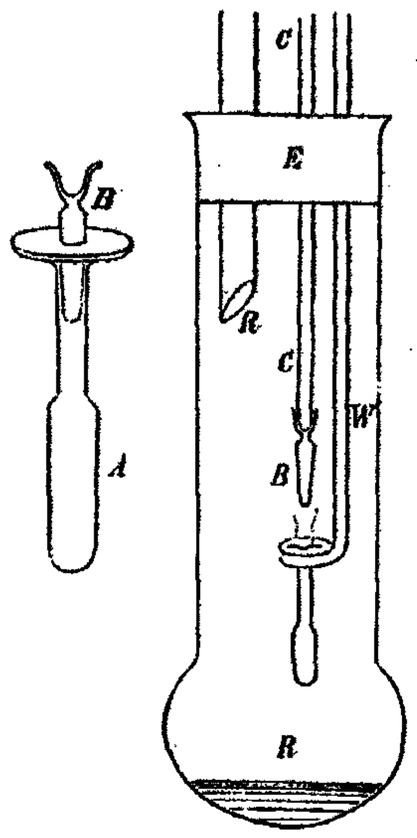
Die Beobachtungen werden wie folgt angestellt. Man beschickt den Kolben *B* bis zu einer, ein für allemal bestimmten Marke mit der Versuchsflüssigkeit, in welche man, je nach der Natur derselben, etwas Platin oder gebrannte Pfeifenthonstückchen hineinbringt. Die Füllung von *A* erfolgt dergestalt, dass mit Rücksicht auf die Ausdehnung derselben beim Erwärmen der Flüssigkeitsmeniskus sich nahe über dem zum Ablesen bestimmten Theilstrich der Graduirung befindet, der nicht zu weit von der Biegung *ALD* gewählt wird. Um den Einfluss der verschiedenen Schwere der sich entwickelnden Dampfsäule möglichst zum Verschwinden zu bringen, wird da, wo die Vorlage *C* bei *DD* anschliesst, ein Streifchen Fliesspapier an beiden Schlifftheilchen anliegend hineingelegt, welches verhindert, dass sich Flüssigkeit an der Grenzstelle ansammelt, so die Weite des Rohrs verengt und dadurch modificirend auf die Verdampfungsgeschwindigkeit einwirkt. Bei *H* wird ein Röllchen Filtrirpapier lose in die Vorlage gesteckt. Die in der Maassanalyse beim Ablesen des Standes des Meniskus geltenden Vorsichtsmaassregeln finden auch hier Anwendung. Zur Berechnung der Resultate ist die Kenntniss des specifischen Gewichts der Flüssigkeiten bei ihrem Siedepunkte nothwendig, für welche in letzter Zeit verschiedene Methoden ausgearbeitet sind (Kopp, Ramsay, Schiff). Da es mir nur auf das Verhältniss der specifischen Gewichte ankam, so konnte ich mir dieselben nach den dilatometrischen Bestimmungen von Kopp[1]) ausrechnen, oder, wo es anging, die von Schiff[2]) aufgefundenen Werthe benutzen. In manchen Fällen waren indessen keine Bestimmungen vorhanden. Die gewiss ausgezeichnete Methode

---

[1]) Kopp, Pogg. Ann., Bd. I, XXII, Ann. Chem. Pharm. XCIII, XCIV, XCV und XCVIII.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 220, 71—113.

von Schiff erfordert die vorherige, etwas mühsame Darstellung eines genau calibrirten Gefässes, dessen Zerbrechen oder sonstige Beschädigung betreffs der Wiederherstellung sehr unangenehm ist. Dies brachte mich auf ein Verfahren, welches sein Princip der Ramsay-schen Methode entlehnt, gute Resultate giebt und was wesentlich, schnell ausführbar ist. *A* ist ein kleines Fläschchen, dessen Inhalt beliebig variiren kann, jedoch nicht zu klein sein darf. Dasselbe ist mit einem Glasstopfen *B* versehen. Derselbe ist möglichst fein und luftdicht auf *A* eingeschliffen. Auf absolut dichten Schluss prüft man, indem man ein wenig Alkohol in *A* zum Sieden bringt, den feuchten Stopfen nach Entfernung der Flamme schnell aufsetzt und nun zusieht, ob bei Abkühlung etwa Luftbläschen zwischen Stopfen, Flüssigkeitsschicht und Gefässwandung durchperlen. Nur wenn dies nicht der Fall, ist das Fläschchen zu gebrauchen. In dem becherartigen Aufsatz von *B* ist der Glasstab *C* eingeschliffen. Der Ausdehnungscoëfficient des Glases meines Fläschchens wurde bestimmt, indem ich dasselbe einmal bei 0°, das andere Mal bei 98.8° C. [1]) mit reinem Quecksilber gefüllt wog. Mit Hülfe des specifischen Gewichtes des reinen Quecksilbers bestimmte ich alsdann die entsprechenden Volume V_o und V_t. Bezeichnet G das Gewicht des Quecksilbers im Fläschchen bei 100° C., G_o bei 0° C., α den Ausdehnungscoëfficienten des Quecksilbers, so ist:



$$G_t = 7.9838 \text{ g} \qquad t = 98.8^0 \text{ C.}$$
$$G_o = 8.1072 \text{ g} \qquad \alpha = 0.00018153.$$

$$V_t = G_t \frac{(1+\alpha t)^3 \beta}{13.5959} = \frac{V_t - V_o}{V_o \,.\, t}$$

$$V_o = \frac{G_o}{13.5959} = 0.000026.$$

Für die Berechnung des specifischen Gewichtes bei Siedetemperatur ist:

$$D = \frac{G}{H(1+\beta t)},$$

wenn H das Gewicht des Fläschcheninhaltes an Wasser von 4° C.

[1]) Kochpunkt des Wassers bei 725 mm Barometerstand (in Zürich).

bezeichnet. Dass die solchergestalt erlangten Zahlen etwas höher als die Schiff'schen ausfielen, beruht auf dem weit niedrigeren Barometerstande (durchschnittlich 725 mm), unter dem ich gearbeitet habe [1]). Ich erhielt:

		Schiff
für Benzol . . .	D = 0.8137 [1])	D = 0.8111
	D = 0.8138	
für Toluol . . .	D = 0.7801	D = 0.7780.
	D = 0.7802	
für Chlorbenzol	D = 0.9828	D = 0.9817.
	D = 0.9827	

Die Ausführung der Bestimmung geschah, indem man das gefüllte Fläschchen, wie die Zeichnung andeutet, in die Schleife eines Glasstabes *W* einhängt und solchergestalt in den Kolben *R* bringt, auf dessen Boden ein wenig der Versuchsflüssigkeit zum Kochen gebracht wird. *P* ist das Kühlrohr für die Dämpfe. Hat man genügend erhitzt, so setzt man durch Herunterschieben von *C* den Stopfen auf das Fläschchen gut auf, zieht sofort heraus, trocknet mit Fliesspapier, beobachtet, ob guter Schluss stattfindet und wägt nach dem Erkalten. Das erhaltene Gewicht des Inhalts ist in der oben gegebenen Formel mit *G* bezeichnet. Die Glasstäbe *W* und *C* müssen im Kork *E* leicht auf und nieder zu schieben sein.

II. Beschreibung der Versuche selbst.

a) Versuche mit Substanzen von nahezu gleichem Molekulargewicht und Siedepunkt.

Phenol, frisch destillirt, Sdp. 179.7° C. [2])				Anilin, ebenfalls vorher destillirt, Sdp. 180.7° C.			
D = 0.9208 (Kopp)				D = 0.8731			
I. t = 3.9 Min.				t = 3.8 Min.			
II. t = 4.95 »				t = 4.8 »			
III. t = 4.95 »				t = 4.8 »			
Berechnet	Gefunden			Berechnet	Gefunden		
m = 94	95.57	95.11	95.11	m = 93	91.48	91.91	91.91

[1]) Es leuchtet ein, dass bei niedrigem Barometerstand der Siedepunkt niedriger, die Ausdehnung der Flüssigkeiten geringer und damit deren specifisches Gewicht bei Kochtemperatur höher ausfallen müssen. Die Versuche waren genau genug, wie sich zeigt, wenn man die dilatometrischen Bestimmungen Kopp's zu Hülfe nimmt. Alsdann berechnet sich für den Siedepunkt 79.1° C. des Benzols bei 725 mm S = 0.8137.

[2]) Die Siedepunkte gelten für 760 mm Barometerstand.

Die Berechnung erfolgte nach der Formel $m = \frac{m' D t'}{D' t}$, worin t und t' die Verdampfungszeiten bedeuten.

Toluol, Sdp. 109° C.
D = 0.7780 (Schiff)
t = 5.2 Min.

Berechnet	Gefunden
m = 92	93.85

Valeraldehyd, Sdp. 91.95° C.
D = 0.7266 (Kopp)
t = 5.3 Min.

Berechnet	Gefunden
m = 86	84.3

Monochlorbenzol, Sdp. 130—131° C.
D = 0.9817 (Schiff)
t = 6.8 Min.

Berechnet	Gefunden
m = 112.5	108.2

Essigsäureanhydrid, Sdp. 135.86° C.
D = 0.9303 (Kopp)
t = 6.8 Min.

Berechnet	Gefunden
m = 102	106

Benzoylchlorid, Sdp. 196.1 C.
D = 1.0219 (Kopp)
I. t = 4.2 Min. (0.1882 g)
II. t = 4.8 » (0.1979 g)

Berechnet	Gefunden	
m = 140.5	144.3	144.5

Aethylbenzoat, Sdp. 210.59° C.
D = 0.8596 (Kopp)
t = 3.4 Min.
t = 3.9 »

Berechnet	Gefunden	
m = 150	145.7	145.2

b) Versuche mit Substanzen von nahezu gleichem Molekulargewicht und verschiedenem Siedepunkt.

Essigäther, Sdp. 74.5° C.
D = 0.8306 (Schiff)
I. t = 4.1 Min.
t = 4.4 »

Berechnet	Gefunden	
m = 88	86.32	87.76

Amylalkohol (Gährungs-), Sdp. 129—130° C.
D = 0.7154 (Schiff)
t = 3.6 Min.
t = 3.8 »

Berechnet	Gefunden	
m = 88	89.71	87.76

Benzaldehyd, Sdp. 175.7° C.
D = 0.8985 (Kopp)
I. t = 6.4 Min.
II. t = 7.7 » (grösserer Abstand von L)

Berechnet	Gefunden	
m = 106	104.7	110
	107.9	

Essigsäureanhydrid, Sdp. 135.8° C.
D = 0.9303 (Schiff)
t = 6.8 Min.
t = 8.6 »

Berechnet	Gefunden	
m = 102	103.3	98.27
	100.78	

Zu diesen zwei Beispielen dürfte noch der Vergleich von Benzol und Schwefelkohlenstoff[1]) gehören.

---

[1]) Diese Berichte XVI, 3011.

Versuche mit Substanzen von ungleichem Molekulargewicht. Nahezu gleiche Siedepunkte.

Chloracetyl,
Sdp. 53.5—55° C.
D = 1.0450 (Kopp)
t = 15 Min.

Berechnet	Gefunden
m = 78.5	78.06

Aceton,
Sdp. 56.5° C.
D = 0.7506 (Schiff)
t = 14.5 Min.

Berechnet	Gefunden
m = 58	58.33

Alkohol, Sdp. 78.5° C.
D = 0.7381 (Schiff)
t = 8.1 Min.
t = 8.1 »

Berechnet	Gefunden	
m = 46	41.2	41.2

Benzol, Sdp. 80.4° C.
D = 0.8111 (Schiff)
t = 4.7 Min.
t = 4.7 »

Berechnet	Gefunden	
m = 78	87.12	87.12

Mit Hülfe der letzten Mittheilung lässt sich ersehen, dass die Abweichungen in den letzten Zahlen durch die so verschiedene Adhäsion von Alkohol und Benzol (so wie ihrer Dämpfe) zum Glase von *A* bewirkt wird.

Toluol,
Sdp. 109° C.
D = 0.7801 (gef.)
t = 5.2 Min.

Berechnet	Gefunden
m = 92	94.28

Phosphoroxychlorür,
Sdp. 106.7° C.
D = 1.5142 (gef.)
t = 6.2 Min.

Berechnet	Gefunden
m = 153.5	149.8

c) Verschiedene Siedepunkte. Verschiedenes Molekulargewicht.

Benzol.
D = 0.8111 (Schiff)
t = 4.7 Min.
t = 4.7 »

Berechnet	Gefunden	
m = 78	75.5	75.5

Toluol.
D = 0.7780 (Schiff)
t = 3.7 Min.
t = 3.7 »

Berechnet	Gefunden	
m = 92	95.04	95.04

Methylalkohol, Sdp. 64.5° C.
D = 0.7475 (Schiff)
t = 14.7 Min.

Berechnet	Gefunden
m = 32	30.66

N. Propylalkohol.
D = 0.7365 (Schiff)
t = 7.4 Min.

Berechnet	Gefunden
m = 60	62.63

Aethylalkohol,
Sdp. 78.5° C.
D = 0.7381 (Schiff)
t = 8.1 Min.

Berechnet	Gefunden
m = 46	45.48

Isobutylalkohol.
D = 0.7265
t = 4.9 Min.

Berechnet	Gefunden
m = 74	65.65

Isobutylalkohol,
Sdp. 106.7° C.
D = 0.7265 (Schiff)
t = 4.9 Min.

Berechnet	Gefunden
m = 74	74.84

Gährungsamylalkohol,
Sdp. 129—130° C.
D = 0.7154 (Schiff)
t = 3.6 Min.

Berechnet	Gefunden
m = 88	99.19

Ein Beispiel möge noch für die Verflüchtigung unter verschieden hohen, aber gleich schweren Dampfsäulen angeführt werden.

Benzol.
D = 0.8111
t = 10.6 Min.
(Inh. des Cubikctm. 0.2099 g)

Berechnet	Gefunden
m = 78	75.71

Phosphortrichlorid.
D = 1.4724 (Kopp)
t = 9.5 Min.
(Inh. des Cubikctm. 0.1882 g)

Berechnet	Gefunden
m = 137.5	141.6

Aus den gegebenen Beispielen ersieht man, dass der Methylalkohol im Vergleich zum Aethylalkohol eine zu lange Verdampfungszeit aufweist, d. h. sein gefundenes Molekulargewicht (aus den beobachteten Zahlen 14.7 für CH_4O und 8.1. für C_2H_6O berechnet sich für ersteren m = 25 Cal.) ist viel zu niedrig. Dagegen stimmen auffallenderweise Propyl- und Methyl- ebenso Aethyl- und Isobutylalkohol sehr gut überein. Aus der zuletzt publicirten Mittheilung [1]) ergiebt sich aber, dass mit dem daselbst beschriebenen Apparate [2]) der Methylalkohol sich ganz normal verhält, der Aethylalkohol dagegen zu langsam verdampft. Ist in diesem Falle die Adhäsion des Alkoholdampfes zur Gefässwandung von einem verlangsamenden Einfluss auf den Gang der Verdampfung, so beschleunigt sie im Apparat No. II die Verflüchtigung, indem sie eine schnellere Condensation an den Wänden der Vorlage

[1]) Diese Berichte XVII, 1056.

[2]) Um Längen zu vermeiden, will ich denselben mit No. I, den zu Anfang dieses Berichtes geschilderten dagegen mit No. II bezeichnen.

hervorruft. Diese Erklärung scheint wohl die richtige zu sein und auch für die Uebereinstimmung von Aethyl- und Isobutylalkohol zu genügen. Mit steigendem Siedepunkte der Flüssigkeiten habe ich für dieselben kleinere Zahlen als die zu erwartenden erhalten. Der zu schnell verdampfende Alkohol stimmt daher durch Zufall mit dem wegen höheren Siedepunktes gleiche Eigenschaft zeigenden Isobutylalkohol. Der noch höher kochende Amylalkohol liefert wiederum ein zu hohes Molekulargewicht wegen beschleunigter Verflüchtigung.

Aus Allem folgt, dass man mit Apparat II nur für Substanzen von gleichem oder nahezu gleichem Molekulargewicht gleiche Flüchtigkeitszahlen erhält, wie es das mit Apparat I gefundene Gesetz verlangt. Die Erscheinungen der Diffusion, Condensation, Adhäsion zur Gefässwandung verlaufen in solchem Falle wie man annehmen darf in gleicher Weise oder differiren nur unerheblich [1]).

Bei verschieden schwerem Molekül ist also der Einfluss jener physikalischen Vorgänge ein bedeutender. Ich nehme an, dass er auch bei Bestimmungen der Verdampfungswärmen die gefundenen Werthe mehr oder weniger trübte. Bei fast allen jenen Bestimmungen wurde der Dampf in einem mit Luft gefüllten Calorimeter condensirt. Die Vorgänge bei der daselbst stattfindenden Condensation, besonders betreffs der molekularen Bewegungen bei beginnender Verdichtung, der Möglichkeit der vollständigen Ueberführung einer Bewegungsform in eine andere sind noch dunkle Gebiete. Zum mindesten eigenthümlich ist, dass die Verdampfungswärmen bei niedrig siedenden Verbindungen meist zu klein ausfallen, wenn das für die Verdampfungszeiten gefundene Gesetz auf sie angewandt wird. Für die Verflüchtigungszeiten konnte ich dagegen genau das Umgekehrte beobachten. Ein Blick auf die Versuchsresultate belehrt sofort, dass in fast allen Fällen bei dem höher siedenden Körper sich das Molekulargewicht zu gross findet. Der Grund der letzten Beobachtung liegt am wahrscheinlichsten in einer unvollständigen Condensation niedrig kochender Verbindungen und zwar trotz geeigneter Abkühlung. Dadurch wird die Diffusion der Dämpfe in die Luft und damit die Verdampfung selbst verlangsamt. Von dem unvollständig condensirten Dampf kann desshalb auch nicht die volle zu seiner Bildung nothwendig gewesene Wärme abgegeben werden. Daher zu geringe Werthe bei der Bestimmung der Verdampfungswärme niedrig siedender Verbindungen. Die angeführten Thatsachen liegen auch dem Despretz'schen Gesetz zu Grunde. Da in demselben die mit den Verdampfungswärmen verglichenen Dichten auf Luft im Normalzustande bezogen werden, so müssen hochsiedende Substanzen geringere Dichten erhalten als niedrigsiedende, wonach

[1]) Dies zeigt besonders die Schiff'sche Arbeit, auf die ich noch näher eingehen werde, a. a. O. (Ann. Chem. Pharm. 223, 46—107).

sich ergiebt, dass die Verdampfungswärmen der ersteren grösser ausfallen müssen um mit der Dichte multiplicirt ein constantes Produkt zu liefern. Den Verflüchtigungszeiten proportional im Verhalten zeigen sich neuere Bestimmungen von Verdampfungswärmen, die mit dem Favre und Silbermann'schen Apparat ausgeführt wurden.

In der folgenden Tabelle bezeichnet t die Siedetemperatur, bei der die Verdampfungswärme gefunden wurde, L diese selbst, DL das Produkt aus jener und der theoretischen Dichte, m das berechnete und m' das gefundene Molekulargewicht.

				Aus d. Vergl. mit der Verdampfungswärme des Wassers.	
	t	L	DL	m	m'
Wasser . . .	100° C.	532.0 Cal.	331.7	—	—
Holzgeist . .	66.5° »	261.7 »	290.1	32	36.6
Aethylalkohol .	78° »	206.4 »	328.8	46	46.4
Amylalkohol .	131° »	120.0 »	365.7	88	89.0
Essigäther . .	74° »	105.0 »	320.0	88	91.2
Butters. Methyl	93° »	86.0 »	303.8	102	111.2
Citronenöl . .	165° »	69.5 »	327.4	136	138.3
Terpentinöl . .	156° »	68.5 »	322.7	136	139.8
Buttersäure . .	164° »	114.0 »	347.5	88	84.0
Valerianäther .	113.5° »	68.4 »	308.0	130	140.0

Die Verdampfungswärmen sind also proportional den Verdampfungs-Zeiten.

Weitere Fehler, bei der gewöhnlichen Bestimmungsart der Verdampfungswärmen entstehen durch die verschiedene Temperatur der Dämpfe über den siedenden Flüssigkeiten, falls jene angenähert dem Avogadro'schen Gesetz folgen. Die in hoher Temperatur über einer Flüssigkeit gebildeten Dämpfe enthalten weniger Moleküle auf den gleichen Raum. In Apparat No. I wurden die Dämpfe stets auf einer gleichen, etwas über ihre Entstehungstemperatur gehenden Wärme gehalten [1]) und so Fehler vermieden, die gewiss von störendem Einfluss sind. Folgen nun aber die über einer Flüssigkeit gebildeten Dämpfe dem Avogadro'schen Gesetz, insofern sie bei gleichem Druck und Temperatur gleichviel Moleküle enthalten, so wird auch durchschnittlich jedem derselben eine gleiche lebendige Kraft der Bewegung zukommen. Da die Verdampfungswärme d. h. der Zuwachs an lebendiger Kraft für jedes Molekül gleich gefunden wurde, so muss der Zustand aller Flüssigkeiten beim Sieden unter oben angegebenen Umständen ein

[1]) Durch den Dampfmantel C, siehe diese Berichte XVII, 1045.

gleichartiger sein, wenigstens was die lebendige Kraft der Flüssigkeitsmoleküle anbetrifft. Da nun aber die Bewegung der Flüssigkeitstheilchen ihrer Stärke nach beim Siedepunkte differirt, wie jedes hineingehaltene Thermometer zeigt, so muss es eine Ursache geben, welche in verschiedenem Maasse vorhanden durch die grössere oder geringere Schnelligkeit der Bewegung der Moleküle überwunden und auf ein gewisses Minimum reducirt oder vernichtet wird. Diese Ursache ist wohl vor Allem die Cohäsion. Aus all dem Gesagten scheint sich als einzige Folgerung entweder vollständige Ueberwindung oder eine gewisse Gleichheit der Cohäsion zwischen den Molekülen jeder siedenden Flüssigkeit zu ergeben. Nehmen wir diese Moleküle im Inneren an, so können wir Adhäsion und Oberflächenwirkung ausser Acht lassen. Bei Siedetemperatur stellt sich dann ein sogenannter labiler Zustand ein, der kleinste Anstoss genügt, um den Uebergang vom flüssigen zum dampfförmigen Aggregatzustand einzuleiten, wie wir sehen, wenn Dampfblasen vom Boden einer siedenden Flüssigkeit durch diese hindurchgehen. Während sie dies thun, vergrössern sie sich fortwährend. Ich möchte hier kurz anführen, da ich mich möglichst auf Thatsachen beschränke, dass ich den Akt der Verdampfung als den Uebergang von einer Bewegungsform in eine andere unter Beibehaltung der gleichen Bewegungsschnelligkeit ansehe. Diese Aenderung der Bewegungsform wird eingeleitet durch das Aufheben des Gleichgewichts der das Flüssigkeitsmolekül umgebenden Kräfte an irgend einer Stelle so z. B. bei Berührung mit dampfförmigen Molekülen im Innern der Flüssigkeit. Ueberhaupt veranlasst jede Ungleichheit der auf das Flüssigkeitsmolekül geübten Anziehungen, so an den Wänden des Gefässes, an der Oberfläche der Flüssigkeit bei genügender Temperatur Dampfentwickelung. Eine weitere Entwickelung und Ausführung dieser Hypothese soll binnen kurzem gegeben werden. Einstweilen habe ich die Absicht zu versuchen, ob es möglich ist, die Cohäsion von Flüssigkeiten in der Nähe ihres Siedepunktes zu bestimmen, indem dadurch eine eingehendere Fortsetzung der bisher angestellten Versuche ermöglicht würde. Es ist fernerhin klar, dass, wenn die reine Verdampfungswärme für jedes Molekül im flüssigem Zustande beim Siedepunkt die gleiche ist, diese bei Vergleichung derselben Gewichtsmengen von Flüssigkeiten nur von der Anzahl der in denselben befindlichen Moleküle abhängt, welche wiederum durch deren Schwere bedingt wird. Jede Aenderung der Molekulargrösse einer siedenden Flüssigkeit muss sich also sofort in der Verdampfungswärme zu erkennen geben. So fand z. B. Berthelot für wasserfreies Chloral beim Siedepunkt die Verdampfungswärme = 54.2 Cal. für Chloralhydrat = 132.3 Cal. Daraus ergiebt sich, dass eine Spaltung des Chloralhydrats schon bei Siedetemperatur im flüssigem Zustand stattgefunden haben muss. Es

hatte sich die Anzahl der Moleküle verdoppelt und damit auch die Verdampfungswärme, während in dem bei gewöhnlicher Temperatur zum Versuch bestimmten Gewicht nur die Hälfte der Moleküle vorhanden war. Durch die Wiedervereinigung bei Condensation des Dampfes im Calorimeter entstand eine weitere Vermehrung der Verdampfungswärme. Ueber die Molekulargrösse von Flüssigkeiten, deren Dampfdichte erst weit über den Siedepunkt normal wird, weiss man genau genommen noch nichts, denn die Annahme, dass die Molekulargrösse des Dampfes einer Flüssigkeit bei niederer Temperatur auch die der Flüssigkeit selbst sei, ist eine bis jetzt durch nichts gestützte Annahme, die allerdings sehr viel Wahrscheinlichkeit für sich hat. L. Meyer sagt darüber in seinem Werk [1]): Gewöhnlich pflegt man jetzt für diejenigen Stoffe, deren Molekulargewicht im Gaszustande gemessen wurde, den für diesen gefundenen Werth desselben auch für die beiden anderen Zustände gelten zu lassen. Man schützt sich dadurch wenigstens vor der Annahme eines zu grossen Werthes, in sehr vielen Fällen aber wird der angenommene Werth zu klein sein, also nur einen Bruchtheil des wirklichen Molekulargewichts darstellen.

Aus all den mitgetheilten Versuchen mit Apparat II ergiebt sich nun, dass bei gleichen Molekulargewichten die genauesten Resultate erhalten wurden, was die anfangs gehegte Erwartung bestätigte. Auch bei gleichen Siedepunkten war die Uebereinstimmung noch leidlich. Es lag nun nahe, solche Substanzen einmal zu untersuchen, für deren Molekulargewicht im flüssigen Zustande aus der Dampfdichte sich mit völliger Sicherheit keine bestimmte Zahl ableiten lässt. Eine solche Verbindung ist die Essigsäure. Nach den Bestimmungen von Cahours [2]), Playfair und J. A. Wanklyn [3]), A. Horstmann [4]) kann das Molekül beim Siedepunkt die relative Schwere 89.8 besitzen oder auch 60, wenn die zu hohe Dichte durch eine anormale Eigenschaft des Essigsäuredampfes bedingt wird. Ich habe nun die bei 116° C. genau siedende Verbindung verglichen mit Toluol (109° C. m = 92), Amylalkohol (129° C. m = 88), Isobutylalkohol (106.7° C. m = 74).

	Essigsäure, Sdp. 116° C.	Toluol
	D = 0.9476 (Kopp)	D = 0.7780
I.	t = 4.8 Min.	t = 3.7 Min.
	t = 4.9 »	—
II.	t = 5 »	t = 3.7 »
	t = 5.1 »	—

[1]) Moderne Theorien der Chemie. Fünfte Auflage, 1884, S. 313.
[2]) Poggendorff's Ann. 1845, 65. 420.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 122, 245.
[4]) Ann. Chem. Pharm. Supplementbd. VI, 51—73.

	Gefunden					Berechnet
m =	86.38	84.61	82.92	81.3	Mittel = 83.8	89.8

Essigsäure	Amylalkohol (D = 0.7154)
I. t = 4.8 Min.	t = 3.5 Min.
t = 4.9 »	t = 3.6 »
t = 5 »	t = 3.7 »
t = 5.1 »	t = 3.6 »

	Gefunden					Berechnet
m =	84.99	83.26	90.06	85.64	Mittel = 85.99	89.8

Essigsäure	Isobutylalkohol (D = 0.7265)
I. t = 4.8 Min.	t = 4.9 Min.
II. t = 5 »	—
m = 98.53 94.95	berechnet = 89.8

In allen drei Beobachtungsreihen stellt sich das Molekül der Essigsäure zu $^2/_3$ grösser, als die Zahl es verlangt. Da nun die Ameisensäure eine ähnliche Anomalie zeigt wie die Essigsäure, so habe ich ausserdem beide direkt mit einander verglichen und für die Ameisensäure, wenn die Essigsäure = 60, m = 42.98, wenn aber 89.8, m = 64.3 gefunden (berechnet = 69). Zum Schluss füge ich noch die Verdampfungswärmen der beiden Säuren nach Favre und Silbermann hinzu, aus denen sich ähnliche Molekulargewichte berechnen, wenn man sie mit der Verdampfungswärme und dem Molekulargewichte des Wassers vergleicht:

	Verdampfungswärme	Molekulargewicht: aus d. Verdampfungswärme	aus der Dampfdichte beim Siedepunkt	aus d. Verdampfungszeiten (Mittel)	Berechnet
Ameisensäure	168 Cal.	57	61.49 (111—118° C.)	64.3	69
Essigsäure	101 »	94.8	95.27 (120° C. n. Horstmann)	88.84	89.8

Das Molekulargewicht der flüssigen Essigsäure muss also einstweilen zu 89.8 angenommen werden. Wie man dies nun mit der Formel vereinbart, ob man annimmt, dass bei niederer Temperatur das Essigsäuremolekül $(C_2H_4O_2)_2$ geschrieben werden muss und in der Nähe des Kochpunktes ein theilweiser Zerfall nämlich der Hälfte der Moleküle eintritt, was am wahrscheinlichsten wäre, oder ob das Essigsäuremolekül verdreifacht, die Moleküle anderer Substanzen verzweifacht werden müssten, dies alles bedarf noch eingehender Untersuchungen. Vorläufig habe ich Essigsäure mit Toluol in Apparat I verglichen und bin zu den nämlichen Resultaten gelangt. Die Röhre mit Graduirung wurde im Essigsäuredampf erhitzt, die Versuchssubstanzen so rein als möglich genommen.

Molekular-Gewicht 90.

No. der ccm	92 Toluol	89.8 Essigsäure	No. der ccm	Benzol
10	Verdampfungszeit in Minuten			
11	0.7	0.6	13	0.6
12	0.6	0.7	14	0.7
13	0.65	0.6	15	0.7
14	0.75	0.7	16	0.6
15	0.7	0.7	17	0.8
16	0.8	0.7	19	0.9
17	0.8	0.75	20	0.8
18	0.8	0.75	21	0.8
19	0.8	1	22	0.8
20	0.7	0.7	23	0.9
21	0.7	0.6	24	0.9
22	0.8	1	25	0.8
23	1.2	0.9	26	0.9
24	1	1	27	0.9
25	1	0.85	28	0.9
26	1	0.95	30	0.9
27	1.2	0.9	31	1
28	0.7	0.9	32	0.9
29	0.9	1.1	33	0.9
30	1	1	34	1
31	1.3	1	35	1
32	1.3	1.3	37	1
33	0.8	1	38	1
34	1.1	1.1	39	1
35	1	1.6	40	1
36	1	1.1	41	1

Arithmetisches Mittel.

No. der ccm	Toluol	Essigsäure.	Benzol im Wasserdampf	Correktion für Essigsäuredampf
11—18	0.725	0.688	0.737	0.694
18—36	0.972	0.999	0.933	0.880
11—36	0.900	0.904	0.872 *)	0.821

*) Die Zahlen für Benzol sind corrigirt nach der Annahme, dass der Benzoldampf bei 100° C. annähernd einem vollkommenen Gase gleiche, und dass die Schnelligkeit der Kolbenbewegung proportional dem Zuwachs der Ausdehnung des in die Wärme des Dampfmantels *C* gelangenden in der Röhre *A* befindlichen Dampfes sei (siehe Apparat auf Seite 1045 dieser Zeitschrift, XVII. Jahrgang). Für die ersten Kubikcentimeter stimmt auch die erhaltene Zahl für Benzol gut zu Essigsäure und Toluol, was die Richtigkeit obiger

Zum Schluss erlaube ich mir nochmals die bisherigen Resultate meiner Arbeit kurz anzuführen:

1. Verdampft eine Flüssigkeit im eigenen Dampfe, so verhalten sich die Verdampfungszeiten gleicher Gewichte den Molekulargewichten umgekehrt proportional.

2. Die Verdampfungswärmen verhalten sich proportional den Verdampfungszeiten, ein Gesetz, dessen theoretische Begründung vor kurzem von J. Sperber[1]) unternommen worden ist.

3. Beim Siedepunkte besitzt die Essigsäure im flüssigen Zustande die Molekulargrösse 89.8, die Ameisensäure 69.

Die Untersuchung von Körpern mit anormalen Dampfdichten werde ich fortsetzen und zugleich, wie schon erwähnt, eine Arbeit über die Vergleichung der Cohäsion von verschiedenen Substanzen bei ihrem Kochpunkte beginnen. Dadurch werde ich im günstigsten Falle zu einer Bestimmungsmethode des Molekulargewichtes von Flüssigkeiten unterhalb ihres Kochpunktes geführt werden.

Zürich, Universitätslaboratorium, im Juni 1884.

---

498. Fr. Gantter und Carl Hell: Ueber das Vorkommen einer Pimelinsäure unter den Oxydationsprodukten des Ricinusöls.

(Eingegangen am 18. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich hatten Laurent, Bromeis, Marsh und Wirz bei der Oxydation der Oelsäure sowie verschiedener Fette eine Reihe von Homologen der Bernsteinsäure erhalten, welche sie als Lipinsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Suberinsäure bezeichneten. Die Mehrzahl dieser Säuren war, wie später Arppe nachgewiesen hatte, den Obengenannten nur im unreinen Zustande bekannt, und sehr häufig wurde ein Gemenge zweier Säuren für eine einheitliche Verbindung gehalten. Dies gilt besonders von der Pimelinsäure,

---

Annahme beweist. Die Zahl für die höheren Kubikcentimeter ist zu klein ausgefallen und liegt hier vielleicht ein ähnlicher Fall wie bei Alkohol und Benzol vor (durch Vaporhaesion verursachte Abweichungen). Doch herrscht nach diesen Versuchen jedenfalls kein Zweifel mehr über das Molekulargewicht der Essigsäure.

[1]) Versuch eines allgemeinen Gesetzes über die specifische Wärme von J. Sperber. Zürich, Verlag von Cäsar Schmidt 1884.

welche von Laurent und Marsh als in weissen bei 114—115° schmelzenden Körnern oder Warzen krystallisirend, von Bromeis bei 134° schmelzend und in seideglänzenden federförmigen Krystallen sublimirend, von Wirz als zu Krusten vereinigte, bei 130° schmelzende Warzen bildend beschrieben wird, und von welcher Arppe gezeigt hat, dass dieselbe aus einem Gemenge von Adipinsäure und Korksäure besteht. Eine Säure von der Zusammensetzung der Pimelinsäure konnte Arppe in den Produkten der Oxydation der Fette durch Salpetersäure überhaupt nicht nachweisen, und von diesem Zeitpunkte an ist das Vorkommen der Pimelinsäure unter diesen Umständen fraglich geblieben.

Wir werden in dem Folgenden zeigen, dass eine Säure von der Zusammensetzung der Pimelinsäure in nicht unerheblicher Menge in den Oxydationsprodukten des Ricinusöls enthalten ist, und dass die Isolirung derselben in ganz reinem Zustande keine erheblichen Schwierigkeiten bereitet.

Bei der Darstellung von Korksäure und Azelainsäure durch Oxydation von Ricinusöl mittelst Salpetersäure erhält man, nachdem sich die schwerer löslichen zweibasischen Säuren körnig ausgeschieden haben, eine syrupförmige Mutterlauge, aus welcher sich erst nach sehr langem Stehen weitere Krystallkrusten absetzen, während der grösste Theil derselben auch nach monate- und jahrelangem Stehen in dem syrupförmigen Zustand verbleibt. Anscheinend wird die Krystallisation der darin noch in grosser Menge vorhandenen zweibasischen Säuren durch die Gegenwart nicht krystallisirender Oxy- oder Nitrosäuren verhindert. Neutralisirt man jedoch diese syrupförmigen und wieder stark mit Wasser verdünnten Oxydationsrückstände mit Kreide, so färbt sich die vorher ganz hellgelb aussehende Lösung dunkler, und es scheidet sich unter Umständen ein dunkelbraun gefärbtes stickstoffhaltiges Oel ab, das wir noch nicht näher untersuchten. Nachdem man die Lösung der Kalksalze von der überschüssig zugesetzten Kreide und dem ausgeschiedenen Calciumoxalat, sowie von dem oben erwähnten braunen Oel durch Filtriren befreit hat, wird dieselbe durch Abdampfen concentrirt, wodurch sich Krystallhäute bilden, welche sich beim Umrühren zu lockeren Massen zusammenballen. Auf diese Weise wurden mehrere Krystallisationen mit zunehmender Löslichkeit erhalten. Die 1. Krystallisation des Calciumsalzes wurde mit Salzsäure zersetzt, wobei sich eine erhebliche Menge eines braunen in Wasser untersinkenden Oels abschied, welches beim Erkalten theilweise erstarrte, und wohl wie das obige zum Theil aus den durch die Einwirkung der Base entstandenen Zersetzungsprodukten der syrupförmigen Nitroverbindungen bestand, zum Theil aber auch krystallisirte Dicarbonsäuren enthielt, welche durch Auskochen mit Wasser demselben entzogen werden konnten.

Die wässerige, überschüssige Salzsäure und Chlorcalcium enthaltende Lösung wurde nach Entfernung des Oels abgedampft, worauf nach dem Erkalten eine körnige Krystallmasse sich ausschied, während aus der Mutterlauge durch Ausschütteln mit Aether neue Mengen krystallisirbarer Säuren erhalten werden konnten. Die 2. Krystallisation des Calciumsalzes wurde in der gleichen Weise mit Salzsäure zersetzt, sie zeigte im wesentlichen ein gleiches Verhalten, nur dass hier eine viel geringere Menge des braunen Oels ausgeschieden wurde. Beim Erkalten der abgedampften Lösung, sowie Ausschütteln der Mutterlauge mit Aether wurden weitere Mengen krystallisirter Säuren erhalten. Die 3. Krystallisation des Calciumsalzes konnte nur schwierig und unvollständig von der allmälig syrupförmig gewordenen Mutterlauge getrennt werden. Sie wurde daher mitsammt der letzteren durch Salpetersäure zersetzt, und da sich beim Abdampfen und nachherigen Erkalten keine Krystalle mehr ausschieden, mehrmals mit Aether ausgeschüttelt, die Aetherlösung hinterliess beim Abdestilliren einen zunächst syrupförmig bleibenden Rückstand, der aber nach längerem Stehen gleichfalls krystallinisch erstarrte.

Sämmtliche so erhaltenen Krystallisationen wurden mit den schon beim blossen Stehen aus den syrupförmigen Oxydationsrückständen ausgeschiedenen Krystallen vereinigt und nun einer systematischen abwechselnden Behandlung mit Aether und Wasser unterworfen, wobei die Säuren immer vor der Aetherbehandlung geschmolzen und fein gepulvert wurden. Es würde hier zu weit führen, wollten wir auf die Einzelheiten dieser zeitraubenden und grosse Geduld erfordernden Operationen eingehen. Wir wollen nur anführen, dass es uns gelang in den in Aether schwerer löslichen Produkten neben etwas Korksäure erhebliche Mengen von Adipinsäure und Bernsteinsäure zu isoliren, während in den in Aether leicht, aber in Wasser schwer löslichen Theilen noch etwas Azelaïnsäure abgeschieden werden konnte. Durch nochmalige Ueberführung in das Kalksalz lassen sich diese Reinigungsoperationen etwas abkürzen, wir haben es jedoch in der Regel vorgezogen, um keine Verluste an Material zu erleiden, uns auf die ausschliessliche Behandlung mit Aether und Wasser zu beschränken. Das Ende der Reinigungsoperation wird schliesslich daran erkannt, dass die Säure aus Wasser erst nach mehrstündigem Stehen in grossen flachen büschelförmig vereinigten Tafeln krystallisirt und nach dem Schmelzen in grossen strahlig vereinigten blätterigen Krystallen erstarrt, welche sich in einem solchen Spannungszustand befinden, dass die leiseste Berührung, ja schon das unbedeckte Stehen an der Luft eine plötzliche Zertrümmerung des ganzen Krystallkuchens unter Fortschleudern einzelner Partikelchen veranlasst. Dieses freiwillige und plötzliche Zerspringen der nach dem Schmelzen erstarrten Säure in einzelne Kryställchen ist eine besonders charakteristische

Eigenthümlichkeit unserer Säure, welche wir bis jetzt bei keiner der von uns untersuchten Dicarbonsäuren beobachten konnten.

Die Reinheit der Säure wird ferner daran erkannt, dass, wenn die geschmolzene und fein gepulverte Säure mit Aether behandelt wird, die ätherische Lösung nach dem Verdunsten auf dem Wasserbade weder einen syrupförmigen Rückstand noch warzige oder kugelförmige Krystallaggregate, sondern deutlich ausgebildete tafelförmige Krystalle hinterlässt, welche noch auf dem heissen Wasserbade und nicht erst nach dem Erkalten sich abscheiden.

Die reine bei der Oxydation des Ricinusöls und, wie wir noch später ausführlicher nachweisen werden, auch bei der Oxydation des Erdnussöls entstehende Pimelinsäure krystallisirt aus Wasser in grossen breiten, zu Büscheln vereinigten tafelförmigen, in der Flüssigkeit durchsichtigen, nach dem Trocknen aber porzellanartig werdenden Krystallen, welche zwischen 105.5 und 106° schmelzen und in der schon oben geschilderten Weise erstarren. Die wässerige Lösung der Pimelinsäure zeigt ähnliche Uebersättigungserscheinungen, wie die der Bernsteinsäure und Adipinsäure. Eine heisse Lösung der Pimelinsäure, welche viel mehr Säure aufgenommen hat, als der Löslichkeit derselben bei gewöhnlicher Temperatur entspricht, bleibt nach der Abkühlung zunächst vollkommen klar und es können Stunden vergehen, ehe die Ausscheidung von Krystallen erfolgt.

Die Zusammensetzung einer Pimelinsäure, $C_7H_{12}O_4$, ergiebt sich aus folgenden Analysen der freien Säure und ihrer wichtigsten Salze. Zwei Elementaranalysen der freien Säure lieferten:

	I.	II.	$C_7H_{12}O_4$ verlangt
C	52.71	52.40	52.50 pCt.
H	7.62	7.56	7.50 »

Das Baryumsalz, durch Neutralisiren der Säure mit kohlensaurem Baryt dargestellt, bildet weisse undeutliche blätterige Krystalle, welche 1 Molekül Krystallwasser enthalten.

Gewichtsverlust 5.84 und 5.87 pCt.

$BaC_7H_{10}O_4 . H_2O$ verlangt: 5.75 pCt. Baryumgehalt des getrockneten Salzes 46.38 und 46.31 pCt. Baryum; $C_7H_{10}O_4 . Ba$ verlangt 46.44 pCt. Baryum.

Das Bleisalz fällt beim Versetzen der mit Ammoniak neutralisirten Säure mit Bleiacetat als weisser pulveriger Niederschlag aus, welcher wasserfrei ist, und bei der Analyse 56.52 und 56.60 pCt. Blei ergab, während sich für $C_7H_{10}O_4 . Pb$ 56.71 pCt. Blei berechnet.

Das Silbersalz in ähnlicher Weise dargestellt bildet einen weissen sehr feinpulverigen Niederschlag. Es empfiehlt sich, die Fällung im heissen Wasserbade vorzunehmen, weil sich in der Kälte leicht etwas freie Säure beimengt, wodurch die Silberbestimmungen zu niedrig ausfallen.

Gefunden wurden: 1. Fällung 57.72 pCt. Silber; 2. Fällung 57.63 pCt. Silber; die Formel $C_9H_{10}O_4 . Ag_2$ verlangt 57.75 pCt. Silber.

Das Kupfersalz wird beim Fällen des Ammoniumsalzes mit Kupfersulfat als grüner wasserfreier Niederschlag erhalten, welcher auch beim Liegen unter Wasser kein Wasser aufnimmt.

Gefunden wurden: 28.66 und 28.77 pCt. Kupfer. $C_9H_{10}O_4 . Cu$ verlangt: 28.60 pCt. Kupfer.

Diese analytischen Belege beweisen wohl zur Genüge, dass unsere Säure die Zusammensetzung einer Pimelinsäure besitzt. Ueber die Constitution können wir bis jetzt noch keine näheren Angaben machen. Wie es scheint, ist dieselbe verschieden von allen bis jetzt bekannten.

Wir waren anfänglich der Meinung, dass wir die α-Pimelinsäure unter den Händen hätten. Als jedoch im Verlauf der weiteren Reinigung der Schmelzpunkt unserer Säure immer mehr stieg und schliesslich nahezu 106° erreichte, konnte die Identität der beiden Säuren nicht mehr ernstlich aufrecht erhalten werden. Jedenfalls sind hier noch ausführlichere vergleichende Untersuchungen, besonders auch Löslichkeitsbestimmungen der Salze nöthig, um diese Frage endgültig entscheiden zu können. Gegen die Identität mit der α-Pimelinsäure, d. h. einer normalen Dicarbonsäure spricht auch der Umstand, dass unsere Säure jedenfalls zu der Azelaïnsäure in naher Beziehung steht, welche durch die Untersuchungen von Dale und Schorlemmer [1]), sowie durch die Synthese der normalen Azelaïnsäure aus Butyrofuronsäure durch Tönnies [2]), als nicht normal erkannt worden ist. Von den übrigen Pimelinsäuren kommt die am längsten bekannte, und als Isopropylbernsteinsäure erkannte [3]), schon ihres viel höheren Schmelzpunktes wegen nicht in Betracht, aber auch mit der von Waltz [4]) dargestellten, bei 91° schmelzenden, normalen Propylbernsteinsäure stimmt unsere Säure im Schmelzpunkt nicht überein. Auch mit den Malonsäurederivaten, von welchen bis jetzt die Diäthylmalonsäure [5]) mit dem Schmelzpunkt 121° und die Isobutylmalonsäure [6]) mit dem Schmelzpunkt 107° dargestellt worden sind, hat unsere Säure, schon wegen Fehlens der für die Malonsäureabkömmlinge charakteristischen Eigenschaft, bei höherer Temperatur unter Kohlensäureabspaltung in eine Fettsäure zu zerfallen, keine Aehnlichkeit.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 199, 149.

[2]) Diese Berichte XII, 1202.

[3]) Walz, Ann. Chem. Pharm. 214, 59. — Roser, Ebendaselbst 220, 271.

[4]) Ann. Chem. Pharm. 214, 58.

[5]) Conrad, Ann. Chem. Pharm. 204, 138.

[6]) Guthzeit, Ann. Chem. Pharm. 209, 236.

Am meisten nähert sich die Oxydationspimelinsäure in ihren Eigenschaften der von Bauer und Schuler[1]) aus dem Amylenbromid dargestellten Isopimelinsäure, doch sind auch hier noch ausgedehnte in einer Hand vereinigte vergleichende Untersuchungen nöthig, ehe man diese Frage mit Sicherheit entscheiden kann.

Eine genaue Untersuchung der Oxydationspimelinsäure und ihrer Salze wird gegenwärtig ausgeführt.

Stuttgart, Chem. Labor. d. techn. Hochschule (organisch-synth. Abtheilung). Juli 1884.

---

499. Carl Hell und G. Lumpp: Ueber Normalbutylmalonsäure, eine neue isomere Pimelinsäure.

(Eingegangen am 18. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Verschiedenheit der von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit Fr. Gantter in den Oxydationsprodukten des Ricinusöls aufgefundenen Pimelinsäure von den bis jetzt bekannten hat das Interesse für neue Isomeren dieser Säure geweckt, um durch die Darstellung solcher von bekannter Constitution und ein vergleichendes Studium ihrer Eigenschaften auch Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Constitution der Oxydationspimelinsäure zu gewinnen. Wir haben daher versucht, von der normalen Capronsäure in bekannter Weise durch Ueberführung in das Monobromsubstitutionsprodukt und Ersatz des Halogenatoms durch die Cyangruppe zu einer Pimelinsäure zu gelangen, welche, da das Halogenatom bei der direkten Substitution in der α-Stellung einzutreten pflegt, als eine Normalbutylmalonsäure betrachtet werden musste. Unsere Versuche haben diese Voraussetzungen in jeder Weise bestätigt.

Zum Ausgangspunkt unserer Versuche diente eine Capronsäure, welche nach Angaben der Bezugsquelle Dr. Th. Schuchardt in Görlitz aus den Rückständen der Gährungsbuttersäure durch fraktionirte Destillation gewonnen war. Sie wurde einer wiederholten Fraktionirung unterworfen und der zwischen 200—207° siedende Antheil mit gleichen Molekülen Brom in zugeschmolzenen Röhren auf 130° erhitzt, bis die Farbe des Broms verschwunden war und einer weingelben Platz ge-

---

[1]) Jahresber. f. Chem. 1877, 722; 1878, 733.

macht hatte. Das Reaktionsprodukt wurde nach dem Entweichen des Bromwasserstoffs in etwa dem gleichen Volumen starken Alkohols gelöst und durch Einleiten von Salzsäuregas in den Aethylester übergeführt. Derselbe wurde durch Zusatz von Wasser aus der alkoholischen Lösung abgeschieden, mehrmals mit Wasser gewaschen und im Wasserdampfstrom überdestillirt, wobei ein verhältnissmässig geringer, mit den Wasserdämpfen nicht flüchtiger, wahrscheinlich aus höher gebromten Produkten bestehender Rückstand hinterblieb. Ein Theil des so gereinigten Monobromcapronsäureesters wurde nach dem Trocknen über Chlorcalcium für sich destillirt. Unter sehr geringer Bromwasserstoffentwickelung ging das meiste zwischen 205—215° über. Von den zwischen 205—210° und 210—215° übergehenden, gesondert aufgefangenen Fraktionen wurden Brombestimmungen ausgeführt:

Die 1. Fraktion ergab	35.45	pCt. Brom,
» 2. » »	37.56	» »
für $C_5H_{10}Br.COOC_2H_5$ berechnen sich	35.88	» »

Danach scheint die letztere Fraktion noch etwas Dibromcapronsäureester zu enthalten, und der wahre Siedepunkt des Monobromcapronsäureesters zwischen 205 und 210° zu liegen.

Der mit Wasserdämpfen destillirte Ester wurde hierauf mit einer Lösung von reinem Cyankaliumnatrium (nach der Erlenmeyer'schen Vorschrift durch Zusammenschmelzen von entwässertem Blutlaugensalz mit metallischem Natrium dargestellt) in verdünntem Alkohol anderthalb bis zwei Tage am Rückflusskühler gekocht und das entstandene Nitril nach Entfernung des beim Erkalten herauskrystallisirten Bromkaliums durch ebenso lange dauerndes Kochen mit Kalihydrat in das Kaliumsalz der neuen Säure übergeführt. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurde die stark alkalisch reagirende Flüssigkeit schwach mit Salzsäure übersättigt, dann wieder mit Ammoniak neutralisirt und nun durch Zusatz von Chlorcalcium das schwer lösliche Calciumsalz dargestellt. Um dassselbe von den zuerst beigemengten, von der Einwirkung des Alkalis auf das überschüssige Cyankalium herrührenden humusartigen Produkten zu befreien, wird es in Salzsäure gelöst, wobei die schwarzen Produkte grösstentheils zurückbleiben, sodass bei der nachherigen Fällung mit Ammoniak ein viel reineres Calciumsalz ausgeschieden wird. Das letztere wird dann nochmals mit Salzsäure zersetzt und die Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb dann die Butylmalonsäure als Syrup, welcher aber rasch beim Erkalten in Krystallen erstarrte.

Bei der ersten Reinigung des Calciumsalzes durch Wiederauflösen in Salzsäure wurde ein braunes Oel erhalten, welches noch grosse Mengen der krystallisirbaren Säure einschloss. Durch Destillation mit

Wasserdämpfen liess sich daraus noch eine ziemliche Menge unveränderter Capronsäure — zwei fraktionirt gefällte Silbersalze gaben in der 1. Fällung 48.50, in der 2. Fällung 47.60 pCt. Silber, $C_6H_{11}O_2.Ag$ verlangt 48.43 pCt. Silber — und aus der bei der Destillation zurückgebliebenen Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Aether noch viel von der krystallisirbaren Butylmalonsäure erhalten.

Durch öfteres Umkrystallisiren aus Wasser lässt sich die rohe Säure leicht ganz rein erhalten; die hierbei abfallenden Mutterlaugen werden zweckmässig dadurch auf reine Säure verarbeitet, dass man sie mit Baryumcarbonat übersättigt und das ziemlich schwer lösliche und beim Abdampfen sich ausscheidende Baryumsalz zersetzt und die Säure mit Aether ausschüttelt.

Die Butylmalonsäure krystallisirt aus Wasser in ziemlich dicken, prismatischen Krystallen von anscheinend rhombischem Habitus, schmilzt bei 101.5° und erstarrt erst wieder unterhalb 90° zu einer strahlig-krystallinischen Masse, die sich mit einem Glasstabe leicht zerdrücken lässt. Sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, färben sie und ihre Salze sich schön roth bis violett, ähnlich wie dies beim Auflösen von Butyl- und Amylverbindungen in concentrirter Schwefelsäure der Fall ist. Wie alle Malonsäurederivate spaltet sie leicht beim Erhitzen Kohlensäure ab und geht dadurch wieder in Capronsäure über. Diese Zersetzung findet nach unseren Beobachtungen bei einer viel niedrigeren Temperatur statt, als gewöhnlich angegeben wird. Wir fanden, dass schon etwas unter 140° die Kohlensäureentwickelung beginnt und dass die Zersetzung bei 150° ganz vollendet sein kann. Bei stärkerem Erhitzen entwickelt sich keine Kohlensäure mehr, und schliesslich destillirt zwischen 203—205° die entstandene Capronsäure vollständig über. Von der übergegangenen Capronsäure wurde ein Silbersalz dargestellt, welches beim Verbrennen 48.15 pCt. Silber hinterliess, während sich für $C_6H_{11}O_2.Ag$ 48.43 pCt. Silber berechnen. Diese leichte Zersetzbarkeit der Butylmalonsäure unterscheidet dieselbe hauptsächlich von der bei der Fettoxydation erhaltenen Pimelinsäure, welche, wie ein zum Vergleich angestellter Versuch ergab, ohne Zersetzung sublimirt bezw. destillirt werden kann; sie macht aber auch bei der Darstellung der Butylmalonsäure und ihrer Salze besondere Vorsicht zur Pflicht, wenn man nicht Gefahr laufen will, durch Ueberhitzen beim Eindampfen u. s. w. grössere Mengen von dem fertigen Material einzubüssen.

Die Zusammensetzung der Butylmalonsäure ergiebt sich aus folgender Elementaranalyse der freien Säure sowie aus den Metallbestimmungen einiger ihrer wichtigsten Salze.

Gefunden wurden 52.39 pCt. Kohlenstoff und 7.63 pCt. Wasserstoff; Butylmalonsäure verlangt 52.50 pCt. Kohlenstoff und 7.50 pCt. Wasserstoff.

Das Baryumsalz krystallisirt beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung wasserfrei in weissen Blättchen. 100 Th. Wasser von 24° lösen 2.98 Th. Salz. Es scheint in der Hitze weniger löslich zu sein als in der Kälte. Eine Baryumbestimmung ergab 46.28 pCt. Baryum; $C_7H_{10}O_4$. Ba verlangt 46.44 pCt. Baryum.

Das Bleisalz wurde durch Fällen der mit Ammoniak neutralisirten Säure durch Bleinitrat als weisser, glänzender, aus krystallinischen Blättchen bestehender Niederschlag erhalten. Es ist in Wasser sehr schwer löslich; 100 Th. Wasser lösen bei 20° nur 0.0112 Th. Salz. Eine Bleibestimmung ergab 56.47 pCt. Blei; $C_7H_{10}O_4$. Pb verlangt 56.59 pCt. Blei.

Das Silbersalz wird als ein sehr feinpulveriger, voluminöser, ziemlich lichtbeständiger Niederschlag beim Fällen der ammoniakalischen Lösung der freien Säure in der Hitze mit Silbernitrat erhalten. 100 Th. Wasser lösen bei 23° 0.119 Th. Salz. Beim Verbrennen hinterblieben 57.72 pCt. Silber; $C_7H_{10}O_4$. Ag verlangt 57.75 pCt. Silber.

Das Kupfersalz fällt beim Versetzen der Lösung des Ammoniumsalzes mit Kupfersulfat in der Kälte erst nach einigen Stunden, rascher beim Erwärmen als ein aus hellblauen, fettglänzenden Blättchen bestehendes Krystallpulver aus, welches 1 Mol. Wasser enthält. Bei 110° wird es wasserfrei und nimmt dann eine schön ultramarinblaue Farbe an; bei längerem Liegen an der Luft oder in Berührung mit Wasser wird es wieder hellblau, indem es das Krystallwasser wieder aufnimmt. Es ist ziemlich schwer löslich in Wasser; 100 Th. Wasser von 22° lösen 0.0866 Th. Salz. Eine Kupferbestimmung des wasserfreien Salzes ergab 28.66 pCt. Kupfer; $C_7H_{10}O_4$. Cu verlangt 28.57 pCt. Kupfer.

Ueber weitere Salze, sowie über die interessante Einwirkung des Broms auf die Butylmalonsäure werden wir später noch ausführlichere Mittheilungen machen.

Stuttgart. Chemisches Laboratorium der techn. Hochschule (organisch-synthetische Abtheilung). Juli 1884.

500. W. Dieterle und Carl Hell: Zur Kenntniss der Adipinsäure.

(Eingegangen am 18. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Anschluss an die früheren Untersuchungen, welche von dem einen von uns in Gemeinschaft mit Fr. Gautter über die Korksäure und Azelaïnsäure unternommen wurden, und welche den Zweck hatten, einestheils die Eigenschaften der bei der Fettoxydation erhaltenen höheren zweibasischen Säuren genauer festzustellen, anderntheils Anhaltspunkte für eine einfache und vollständige Trennungsmethode dieser Säuren aufzufinden, theilen wir in Folgendem die Beobachtungen mit, die wir bei der dritten dieser Dicarbonsäuren, der Adipinsäure gefunden haben.

Zur Gewinnung der Adipinsäure dienten die bei der Darstellung der Korksäure aus Ricinusöl erhaltenen Mutterlaugen, sowie die bei der Oxydation anderer Fette mittelst Salpetersäure gewonnenen syrupförmigen Mutterlaugen und die nach langem Stehen daraus abgeschiedenen Krystalle.

Indem man berücksichtigt, dass die Adipinsäure in Aether schwerer löslich ist als die Korksäure, in Wasser dagegen sich beträchtlich leichter löst, als diese, gelingt es durch successives Behandeln der geschmolzenen Säure mit Aether und Umkrystallisiren des in Aether ungelösten Theils aus Wasser, in verhältnissmässig kurzer Zeit grössere Mengen ganz reiner Adipinsäure darzustellen.

Die so erhaltene Adipinsäure zeigt immer noch einen Stich ins Gelbliche, welcher jedoch nach dem Umkrystallisiren aus starker Salpetersäure verschwindet oder auch durch Ueberführung der Adipinsäure in ihre Salze und Wiederabscheidung derselben beseitigt werden kann.

Die Analyse bestätigte die Reinheit der Substanz.

	Gefunden	Berechnet
H	6.91	6.84 pCt.
C	49.20	49.32 »

Die reine Adipinsäure krystallisirt aus heissem, reinem, sowie freie Mineralsäuren enthaltendem Wasser in feinen langen Nadeln, aus concentrirter Lösung scheidet sie sich dagegen in mehr tafelförmigen und aus Salzlösungen in federförmigen salmiakähnlichen Krystallen aus. In ganz reinem Zustande krystallisirt sie, besonders aus concentrirten wässrigen Lösungen in breiteren matten halbdurchsichtigen Blättchen oder Tafeln, die sich bei näherer Betrachtung als aus lauter feinen Krystallnadeln bestehend, erweisen. Die reine Adipinsäure schmilzt zwischen 148—149° und erstarrt in nadligen Aggregaten.

Auf der Oberfläche der geschmolzenen Säure schiessen von einzelnen Punkten lange Spiesse an, wodurch dieselbe ein strahliges Aussehen gewinnt, während in Höhlungen des Bruches sich kleine wohlausgebildete Nadeln oder zuweilen auch dickere Prismen wahrnehmen lassen. In Wasser ist die Adipinsäure bedeutend leichter löslich als die Korksäure:

100 Theile Wasser lösen bei 15.0° 1.44 Theile Säure
100 » » » » 16.5° 1.46 » » .

In Aether dagegen ist sie schwerer löslich als die Korksäure!

100 Theile Aether lösen bei 19°, 0.633 Theile Adipinsäure
100 » » » » 15°, 0.605 » » .

Charakteristisch für sie ist die Neigung, übersättigte Lösungen zu bilden, in welcher Beziehung sie nur von der Bernsteinsäure übertroffen wird. Sie krystallisirt daher aus ihren Lösungen viel langsamer heraus, als die Korksäure aus einer Lösung von gleicher Concentration und es ist wesentlich diesem Umstand mit zuzuschreiben, dass die Trennung der Adipinsäure von der Korksäure so einfach durchzuführen ist. Mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig, für sich erhitzt, destillirt sie ohne Zersetzung und ohne Bildung eines Anhydrids. Aus starker Salpetersäure lässt sie sich unverändert umkrystallisiren, auch wenn sie längere Zeit mit derselben gekocht wird. Von Brom wird sie erst bei Temperaturen oberhalb 150° angegriffen; setzt man jedoch eine kleine Menge 0.3 pCt. amorphen Phosphors hinzu, so lassen sich schon in der Wasserbadhitze gebromte Adipinsäuren erhalten.

Salze der Adipinsäure.

Das Kaliumsalz wird durch genaues Neutralisiren der freien Säure mit Kaliumcarbonat dargestellt und krystallisirt beim Verdunsten der Lösung in grobkörnigen Aggregaten, welche an feuchter Luft zerfliesslich sind, über Schwefelsäure aber sehr hart und spröde werden. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz enthält kein Krystallwasser, 100 Theile Wasser lösen bei 15° 65.12 Theile Salz. Kaliumgehalt: gefunden 34.91 pCt., die Formel $C_6H_8O_4.K_2$ verlangt 35.19 pCt. Kalium.

Das Natriumsalz analog dem Kaliumsalz dargestellt scheidet sich in perlmutterglänzenden Blättchen aus, welche, wie schon Arppe angiebt, $^1/_2$ Molekül Krystallwasser erhalten. (Gewichtsverlust bei 105° 3.95 pCt., berechnet für $C_6H_8O_5.Na_2 + {}^1/_2 H_2O = 4.5$ pCt.). Es ist sehr leicht löslich in Wasser und an feuchter Luft auch etwas zerfliesslich.

100 Theile Wasser lösen bei 14° 58.49 Theile Salz.
100 » » » » 100° 57.29 » » .

Natriumgehalt: gefunden 24.21 pCt. Natrium, berechnet für $C_6H_8O_4Na_2$ = 24.21 pCt. Natrium.

Das neutrale Ammoniumsalz erhält man durch Eindampfen einer Lösung von Adipinsäure in überschüssigem Ammoniak bis zur Krystallisation in kleinen diamantglänzenden Blättchen. Die Adipinsäure hält zum Unterschied von der Kork- und Azelaïnsäure das Ammoniak fester gebunden, so dass auch beim Eindampfen der wässrigen Lösung das neutrale Salz erhalten werden kann. Grössere Krystalle des neutralen Salzes bilden sich beim Verdunsten der mit starkem Ammoniak übersättigten Lösung in einer Ammoniakatmosphäre. Die grossen, schön glänzenden Krystallblätter sind luftbeständig und viel weniger löslich als die Kalium- und Natriumsalze. 100 Theile Wasser lösen bei 14° 39.97 Theile Salz.

Bei längerem Kochen der wässerigen Lösung verflüchtigt sich ein kleiner Theil des Ammoniaks und die Lösung nimmt saure Reaktion an, ohne dass jedoch die Zusammensetzung des auskrystallisirenden Salzes auf ein saures Salz hindeuten würde. Beim Troknen bei 100° entweicht die Hälfte des Ammoniaks und es bildet sich das saure Salz. Beim stärkerem Erhitzen auf 120—150° entweicht schliesslich alles Ammoniak und die reine Säure bleibt zurück. Ein Amid auf diese Weise darzustellen, wie Arppe angiebt, wollte uns nicht gelingen. Die Ammoniakbestimmung wurde durch Erhitzen des Salzes mit überschüssiger Natronlauge und Auffangen des Ammoniaks in titrirter Salzsäure ausgeführt. Das lufttrockene Salz ergab hierbei 18.93 pCt. Ammoniak, die Formel $C_6H_8O_4(NH_4)_2$ verlangt 18.88 pCt. Das bei 110° getrocknete Salz ergab 11.15 pCt., die Formel $C_6H_9O_4(NH_4)$ verlangt 10.43 pCt. Ammoniak. Das auf 150° erhitzte Salz zeigte einen Gewichtsverlust von 20.85 pCt.; der um 2 pCt. zu hohe Zahlenwerth hat darin seinen Grund, dass die Adipinsäure bei ihrem Schmelzpunkt schon in erheblicher Menge flüchtig ist.

Aus diesen Bestimmungen geht hervor, dass das Ammoniumsalz kein Krystallwasser enthält.

Das Baryumsalz kann sowohl durch Fällen einer concentrirten heissen Lösung von adipinsaurem Alkali mit Chlorbaryum als weisser grobkörniger Niederschlag oder besser durch Neutralisiren der freien Säure mit kohlensaurem Baryt in undeutlichen Krystallkrusten, welche wasserfrei sind, erhalten werden. Es ist in heissem Wasser beträchtlich weniger löslich, als in kaltem.

100 Theile Wasser lösen bei 12° nur 12.04 Theile Salz,
100 » » » » 100° » 7.47 » » .

Baryumgehalt: gefunden 48.94 pCt.; die Formel $C_6H_8O_4.Ba$ verlangt 48.96 pCt. Baryum.

Das Strontiumsalz bildet beim Eindampfen seiner Lösung eine weisse lockere Krystallmasse oder beim langsamen Verdunsten grössere prismatische Krystalle, welche Krystallwasser enthalten, das sie aber zum Theil beim längeren Stehen an der Luft oder beim Trocknen über Schwefelsäure verlieren, wobei sie in ein feines, nur noch $^1/_2$ Molekül Wasser enthaltendes Pulver zerfallen. Gewichtsverlust bei 110° 3.42 pCt., berechnet für $C_7H_8O_4Sr + {}^1/_2H_2O$ 3.74 pCt. Es ist in der Kälte etwas löslicher als das Baryumsalz, in der Hitze dagegen bedeutend weniger löslich als dieses.

100 Theile	Wasser	lösen	bei	14°	13.61	Theile	wasserfreies Salz
100 »	»	»	»	100°	2.72	»	» .

Strontiumgehalt: gefunden 37.26 pCt., berechnet für $C_6H_8O_4.Sr$ gleich 37.79 pCt. Strontium.

Das Calciumsalz wird auf analoge Weise wie das Baryum- und Strontiumsalz als weisse, körnige, lockere Krystallmasse erhalten, welche in Uebereinstimmung mit Arppe's Angaben 1 Molekül Krystallwasser enthält.

Gewichtsverlust bei 110° 8.88 pCt.; berechnet für $C_6H_8O_4.Ca + H_2O$ 8.90 pCt.

100 Theile	Wasser	lösen	bei	13°	4.02	Theile	
100 »	»	»	»	17°	4.09	»	
100 »	»	»	»	100°	1.20	»	wasserfreies Salz.

Calciumgehalt: gefunden 21.78 pCt., berechnet für $C_6H_8O_4.Ca$ 21.73 pCt. Calcium.

Das Magnesiumsalz wird am besten durch Sättigen einer Adipinsäurelösung mit Magnesiumcarbonat dargestellt. Es bildet für gewöhnlich eine grobkörnige krystallinische Masse; beim langsamen Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure können sich jedoch grössere prismatische Krystalle bilden. Beim raschen Verdampfen seiner Lösung erhält man eine zähe durchsichtige Masse, welche bei längerem Stehen an der Luft trüb und strahlenförmig krystallinisch wird. Das krystallisirte Salz enthält 4 Moleküle Krystallwasser. Gewichtsverlust: gefunden 29.13 pCt., berechnet 30.0 pCt. Es ist in kaltem Wasser nur wenig löslicher, als in heissem.

100 Theile	Wasser	lösen	bei	15°	25.01	Theile	wasserfreies Salz
100 »	»	»	»	100°	21.71	»	» .

Magnesiumgehalt: gefunden 14.85 pCt., berechnet für $C_6H_8O_4.Mg$ 14.28 pCt. Magnesium.

Das Aluminium und Eisenoxydsalz sind voluminöse Niederschläge, welche in Wasser nahezu unlöslich sind.

Das Manganoxydulsalz bildet sich als weisser, schwachröthlich gefärbter Niederschlag beim Fällen einer concentrirten Lösung von adipinsaurem Natron mit Manganchlorür. Das in der Hitze ausgefällte Krystallpulver enthält 1 Molekül Krystallwasser, während das bei gelinder Wärme und erst nach einiger Zeit sich ausscheidende grobkrystallinische Salz 2 Moleküle Krystallwasser enthält. Grössere perlmutterglänzende Krystalle von gleichem Krystallwassergehalt werden beim Verdunsten der wässrigen Lösung des Salzes im Vacuum erhalten. Gewichtsverlust des in der Siedehitze gefällten Salzes 6.96 pCt., berechnet für $C_6H_8O_4Mn + H_2O$ = 8.25 pCt. Wasser, Gewichtsverlust des aus der wässrigen Lösung beim langsamen Verdunsten erhaltenen Salzes bei 110° 13.51 pCt., berechnet für $C_6H_8O_4Mn + 2H_2O$ = 15.31 pCt.

100 Theile Wasser lösen bei 18° 12.63 Theile wasserfreies Salz
100 » » » » 100° 2.71 » » » .

Mangangehalt: gefunden 27.38 pCt., berechnet für $C_6H_8O_4 . Mn$ = 27.6 pCt.

Das Nickeloxydulsalz wird sowohl durch Fällen einer concentrirten Lösung von adipinsaurem Natron mit Nickelsulfat, als auch durch Neutralisiren einer Adipinsäurelösung mit Nickelcarbonat und Verdunsten der wässrigen Lösung, in undeutlichen apfelgrünen Krystallblättchen erhalten. Das lufttrockene Salz enthält 4 Moleküle Krystallwasser, von denen 1 Molekül fester gebunden ist und erst bei 130 bis 140° vollständig entweicht unter Hinterlassung eines grünlichgelben amorphen Pulvers.

Gewichtsverlust bei 110° 21.22 pCt.
» » 130° 24.95 pCt.
» » 140° 25.88 pCt.,

berechnet für $C_6H_8O_4 . Ni + 4H_2O$ = 26.18 pCt.; für 3 Moleküle Wasser aus $C_4H_8O_4Ni + 4H_2O$ = 21.5 pCt.

100 Theile Wasser lösen bei 15° 0.65 Theile
100 » » » » 100° 4.07 Theile wasserfreies Salz.

Nickelgehalt: gefunden 29.15 pCt., berechnet für $C_6H_8O_4Ni$ = 29.06 pCt. Nickel.

Das Kobaltsalz wird analog dem Nickelsalz dargestellt und bildet grosse blassrothe prismatische Krystalle mit gleichfalls 4 Molekülen Krystallwasser. Gewichtsverlust bei 110° 26.08 pCt., berechnet für $C_6H_8O_4 . Co + 4H_2O$ 26.18 pCt. Das bei 110° getrocknete Salz besitzt eine intensiv blauviolette Farbe, die bei langem Liegen an feuchter Luft oder rascher unter Wasser in purpurroth übergeht, indem 2 Moleküle Wasser wieder aufgenommen werden. Derselbe Krystallwassergehalt und die gleiche Farbe hat auch das aus siedender

Lösung ausgefällte Salz, sowie dasjenige, das man aus dem wasserreichsten beim Kochen mit Wasser erhält.

100 Theile Wasser lösen bei 15° 1.56 Theile
100 » » » » 100° 3.09 » wasserfreies Salz.

Kobaltgehalt: gefunden 28.95 pCt., berechnet für $C_6H_8O_4 . Co$ = 29.06 pCt. Kobalt.

Das Zinksalz wird am besten durch Fällen einer Lösung von adipinsaurem Alkali mit Zinksulfat dargestellt. Für alle diese durch Fällen dargestellten Salze ist es charakteristisch, dass die Niederschläge in der Kälte erst nach längerer Zeit, rascher beim Umrühren mit einem Glasstabe, sofort aber beim Erhitzen der Lösungen entstehen. Man erhält auf diese Weise das Zinksalz als grobkrystallinischen Niederschlag, welcher 2 Moleküle Krystallwasser enthält.

Gewichtsverlust beim Trocknen bei 110° 13.93 pCt., berechnet für $C_6H_8O_4Zn + 2H_2O$ 14.67 pCt.

100 Theile Wasser lösen bei 16° 0.168 Theile
100 » » » » 100° 0.043 » wasserfreies Salz.

Zinkgehalt: gefunden 31.18 pCt., berechnet für $C_6H_8O_4 . Zn$ = 31.12 pCt. Zink.

Das Cadmiumsalz bildet sich analog wie das vorhergehende Salz als weisser grobkrystallinischer, 2 Moleküle Krystallwasser enthaltender Niederschlag, in welchem deutlich die einzelnen Oktaëderchen wahrgenommen werden können.

Gewichtsverlust bei 110° 12.66 pCt. Wasser, berechnet für $C_6H_8O_4 . Cd + 2H_2O$ = 12.4 pCt.

100 Theile Wasser lösen bei 10° 0.267 Theile
100 » » » » 100° 0.217 » wasserfreies Salz.

Cadmiumgehalt: gefunden 43.76 pCt., berechnet für $C_6H_8O_4Cd$ = 43.75 pCt. Cadmium.

Kupfersalz. Beim Fällen einer Lösung von adipinsaurem Alkali mit Kupfersulfat erhält man einen blaugrünen voluminösen pulverigen Niederschlag, welcher rasch abgepresst und getrocknet 1 Molekül Krystallwasser enthält.

Gewichtsverlust bei 110° 10.24 pCt., berechnet für $C_6H_8O_6 . Cu + H_2O$ = 7·98 pCt. Wasser.

Beim längeren Stehen unter Wasser nimmt es dagegen, wie das korksaure Salz, noch 1 Molekül Wasser auf und verwandelt sich in tiefblau gefärbte Kryställchen, oder ein hellblaues Krystallpulver, welche beide Salze 2 Moleküle Krystallwasser enthalten. Der Uebergang in dieses wasserreichere Salz erfolgt noch viel rascher als beim korksauren und es ist dies auch die Ursache des gefundenen grösseren

Wassergehalts des grünen Salzes, da dieses noch während des Trocknens einen Theil des mechanisch anhängenden Wassers als Krystallwasser aufnimmt.

Gewichtsverlust des blauen Salzes bei 110° 15.05 pCt., berechnet für $C_6H_8O_4 . 2H_2O$ 15.04 pCt.

100	Theile	Wasser	lösen	bei	15°	0.024	Theile
100	»	»	»	»	17°	0.029	»
100	»	»	»	»	100°	0.063	» wasserfreies Salz.

Kupfergehalt: gefunden 30.79 pCt., berechnet für $C_6H_8O_4 . Cu$ 30.57 pCt. Kupfer.

Das Bleisalz fällt nach einiger Zeit beim Vermischen der Lösungen von adipinsaurem Alkali und Bleiacetat als weisser, pulvriger, wasserfreier Niederschlag aus. Aus der wässrigen Lösung scheidet es sich beim Verdunsten in kleinen glänzenden Blättchen aus.

100	Theile	Wasser	lösen	bei	12.5°	0.0206	Theile
100	»	»	»	»	16°	0.0217	»
100	»	»	»	»	100°	0.0217	» wasserfreies Salz.

Bleigehalt: gefunden 58.68 pCt., berechnet für $C_6H_8O_4Pb$ 58.97 pCt. Blei.

Quecksilberoxydsalz. Es wird beim Fällen von adipinsaurem Ammoniak mit Quecksilberchlorid als weisser, grobkrystallinischer, wasserfreier Niederschlag erhalten.

100	Theile	Wasser	lösen	bei	11°	0.0287	Theile Salz
100	»	»	»	»	100°	0.0125	» » .

Quecksilbergehalt: gefunden 58.63 pCt., berechnet für $C_6H_8O_4Hg$ 58.11 pCt. Quecksilber.

Das Silbersalz wird durch Fällen als weisser, lichtbeständiger, wasserfreier Niederschlag erhalten. Es krystallisirt beim Verdunsten seiner wässrigen Lösung in kleinen glänzenden Blättchen.

100	Theile	Wasser	lösen	bei	14°	0.0166	Theile Salz
100	»	»	»	»	100°	0.0491	» » .

Silbergehalt: gefunden 59.97 pCt., berechnet für $C_6H_8O_4Ag_2$ 60.0 pCt. Silber.

Vergleicht man diese Resultate mit denen, welche früher bei der Korksäure und Azelaïnsäure erhalten wurden, so ergiebt sich, dass, wie zu erwarten war, die Salze der Adipinsäure hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, ihres Krystallwassergehalts und auch ihrer Löslichkeitsverhältnisse mit den Salzen der Korksäure die grösste Aehnlichkeit besitzen. Es zeigt sich dies namentlich beim Baryumsalz, welches wasserfrei, beim Calciumsalz, welches mit 1 Molekül Wasser, beim Nickelsalz und Kobaltsalz, welche mit 4 Molekülen Wasser, und

besonders beim Kupfersalz, welches mit 1 Molekül Wasser auftritt, aber sehr rasch in Berührung mit Wasser noch ein weiteres Molekül Wasser aufnimmt, und dadurch in eine schön blau gefärbte körnig krystallinische Verbindung übergeht.

Andererseits ergeben sich jedoch auch ganz beachtenswerthe Unterschiede gegenüber den korksauren Salzen. Wir wollen hier nur einige der ins Auge fallendsten hervorheben.

Die korksaure Magnesia krystallisirt mit 3 Molekülen Wasser, die adipinsaure mit 4 Molekülen Wasser, das korksaure Mangan enthält 3 Moleküle Wasser, das adipinsaure höchstens 2 Moleküle, das korksaure Zink wurde bis jetzt nur wasserfrei erhalten, das adipinsaure enthält 2 Moleküle Wasser, das korksaure Cadmium krystallisirt mit 1 Molekül, das adipinsaure Cadmium dagegen mit 2 Molekülen Wasser. Die adipinsauren Salze sind ferner durchgehends in Wasser viel löslicher als die korksauren; die geringere Löslichkeit, welche manche korksauren Salze in der Siedehitze gegenüber der bei gewöhnlicher Temperatur zeigen, tritt bei den adipinsauren Salzen in noch viel auffallenderer Weise hervor.

Ueber die Einwirkung des Broms auf Adipinsäure, sowie die hierbei entstehenden Bromsubstitutionsprodukte der Adipinsäure werden wir in Bälde weitere Mittheilungen machen können.

Stuttgart, Chemisches Laboratorium der technischen Hochschule (organisch synthetische Abtheil.) Juli 1884.

---

501. R. Kayser: Ueber im Safran vorhandene Substanzen.

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

Der Safran, d. h. die getrockneten Blüthen des zu den Irideen gehörenden Crocus sativus Lé. ist schon wiederholt der Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen. Ueber das ätherische Oel des Safran finden sich Angaben von Bouillon [1]), Vogel [1]), Quadrat [1]), welche sich jedoch auf die Angaben der physikalischen Eigenschaften desselben beschränken. Henry [1]) stellte weitergehende Untersuchungen an, jedoch ist seine Darstellungsmethode des ätherischen Safranöles eine solche, dass er nicht nur dieses, sondern eine Reihe von Zersetzungsprodukten anderer Safranbestandtheile erhalten musste.

---

[1]) Gmelin-Kraut VII 358.

Der Farbstoff des Safran ist mehrfach untersucht worden, so von Quadrat[2]), ferner von Rochleder und Mayer[1]) sowie von Weiss[2]). Die Methode, nach welcher, mit Ausnahme von Weiss, die genannten Autoren den Farbstoff darstellten, bestand darin, dass der Safran zuerst mit Aether von Fett und ätherischem Oel befreit wurde, hierauf wurde der Rückstand mit Wasser ausgekocht und aus der Auskochung der Farbstoff mittels Bleiessig gefällt, der ausgewaschene Bleiniederschlag wurde alsdann mit Schwefelwasserstoff zerlegt, das entstandene Schwefelblei mit dem von demselben zurückgehaltenen Farbstoff gewaschen und schliesslich mit Weingeist extrahirt, nach dessen Verdunsten der Farbstoff zurückbleibt, der so erhaltene Körper enthielt nach Quadrat:

C	54.54 pCt.
H	5.96 »
O	39.50 »
	100.00 pCt.

Rochleder und Mayer berechneten hieraus für die Zusammensetzung des Crocin die Formel $C_{58}H_{84}O_{30}$. Das Crocin wurde nun von letztgenannten Autoren durch verdünnte Säuren in einen in Wasser fast unlöslichen Körper Crocetin, und in einem eigenthümlichen Zucker, Safranzucker, zerlegt. Im Crocetin fand L. Mayer

C	64.45 pCt.
H	7.39 »
O	28.16 » ,

aus welcher Zusammensetzung er die Formel $C_{34}H_{46}O_{11}$ berechnete. Die bei der Inversion des Crocin erhaltenen Mengen von Crocetin sowie Safranzucker waren durchschnittlich 49.6 pCt. Crocetin und 56.7 pCt. Safranzucker. Letzterer reducirte Kupferoxyd in Fehling's Lösung, jedoch betrug sein Reduktionswerth nur die Hälfte von jenem des Traubenzuckers.

Weiss behandelte bei seiner Methode der Crocindarstellung den Safran zuerst mit Aether, zog dann mit Wasser aus, zu welchem wässerigen Auszuge er dann Weingeist setzte, hierauf wurde filtrirt und aus dem Filtrat durch Zusatz von Aether der Farbstoff gefällt. Das von Weiss erhaltene Produkt ist, wie schon aus den Eigenschaften desselben hervorgeht, offenbar ein so stark mit anderen Substanzen verunreinigtes gewesen, dass die mit demselben erhaltenen weiteren Untersuchungsresultate nicht in Betracht zu ziehen sind.

Da nicht wenige der im Vorstehenden angeführten Angaben der Bestätigung zu bedürfen schienen, manche von ihnen mir auch Zweifel

---

[1]) Gmelin-Kraut VII, 1408, 1409.

[2]) Journ. für prakt. Chemie 101, 65.

erregten, so hielt ich es für interessant, die vorhandenen Angaben sowohl auf ihre Richtigkeit zu prüfen, als auch sonst nach etwa im Safran vorhandenen Substanzen nachzuforschen, was nachstehende Resultate ergeben hat.

Aetherisches Safranöl.

Der Safran wurde mit Wasser übergossen und dann in üblicher Weise, jedoch im Kohlensäurestrome, destillirt, das Destillat wurde mit reinem Aether ausgeschüttelt, letzterer dann wieder im Kohlensäurestrome bei gelinder Wärme entfernt. Das hierauf zurückbleibende ätherische Oel des Safran ist kaum gelblich gefärbt und dünnflüssig, es besitzt einen äusserst intensiven Safrangeruch und nimmt sehr leicht Sauerstoff aus der Luft auf, wobei es sich verdickt und eine bräunliche Farbe annimmt.

Die Untersuchung ergab:

		Für $C_{10}H_{16}$ berechnet
C	87.81	88.24 pCt.
H	12.11	11.76 » .

Das ätherische Safranöl gehört demnach seiner Zusammensetzung nach in die Gruppe der Terpene.

Crocin, Safranfarbstoff.

Aus Gründen, die bei Erwähnung der Eigenschaften des von mir dargestellten Crocin angeführt sind, erschien die eingangs erwähnte Methode der Darstellung mittels Bleiessig unstatthaft und wurde folgende Darstellungsmethode angewendet. Der mit Aether erschöpfte Safran wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser ausgezogen, dieser Auszug dann mit Knochenkohle, welche mit Salzsäure und Weingeist gereinigt war, geschüttelt, wobei der Farbstoff fast vollständig von der Kohle aufgenommen wird. Hierauf wurde filtrirt und die farbstoffhaltige Kohle ausgewaschen, letztere hierauf bei mässiger Wärme getrocknet und darauf mit 90procentigem Weingeist ausgekocht und filtrirt. Nach Entfernung des Weingeistes hinterbleibt eine spröde gelblichbraune Masse, welche ein rein gelbes Pulver liefert. Das so erhaltene Crocin ist leicht löslich in Wasser und verdünntem Weingeist, wenig in absolutem Alkohol, nur spurweise in Aether. Concentrirte Schwefelsäure giebt eine tiefblaue Lösung, welche nach kurzer Zeit violett, hierauf kirschroth und schliesslich braun wird. Salpetersäure (spec. Gew. 1.4) giebt gleichfalls zuerst eine tiefblaue Lösung, die jedoch fast momentan wieder verschwindet und in braun übergeht. Salzsäure (spec. Gew. 1.120) giebt eine gelbe Lösung ohne Farbenveränderung.

Bleiessig, Kalkwasser und Barytwasser verursachen bei gewöhnlicher Temperatur in einer wässerigen Crocinlösung keine Fällung, es tritt jedoch eine solche sofort beim Erwärmen ein unter gleichzeitiger Zersetzung des Crocin in Crocetin und Zucker, wovon man sich leicht überzeugt, wenn man eine Crocinlösung mit Bleiessig versetzt und im Dampfbade erwärmt; filtrirt man von der entstandenen bleihaltigen orangefarbenen Ausscheidung ab, so erhält man in dem kaum gefärbten Filtrate mit Fehling's Lösung eine starke Zuckerreaktion. Hieraus geht nun hervor, dass das von Quadrat sowohl wie von Rochleder und Mayer dargestellte und beschriebene Crocin nicht den unveränderten Farbstoff des Safrans, sondern ein Gemenge desselben mit seinem durch den von ihnen in der Wärme verwendeten Bleiessig entstandenen Spaltungsprodukte, dem Crocetin, darstellen musste. Lösungen der Alkalien bewirken die erwähnte Zersetzung fast augenblicklich, ohne dass hierbei jedoch eine Ausscheidung erfolgt.

Die Analyse des bei 100° C. getrockneten Crocins ergab:

	I.	II.	Für $C_{44}H_{70}O_{28}$ berechnet
C	49.91	50.43	50.48 pCt.
H	6.82	6.84	6.68 »
O	—	—	42.83 »
			99.99 pCt.

Die Ursache des wesentlich höheren Kohlenstoffgehaltes des von Quadrat untersuchten Crocins (54.54 pCt.) ist, wie bereits nachgewiesen worden ist, darin zu suchen, dass ihm ein Gemenge von Crocin und Crocetin vorlag, von welchen letzteres Spaltungsprodukt kohlenstoffreicher ist als ersterer Körper.

Crocetin.

Behandelt man eine wässrige Crocinlösung in der von Rochleder und Mayer vorgeschriebenen Weise mit Salzsäure im Kohlensäurestrome, so entfärbt sich die Lösung fast vollständig unter Ausscheidung orangefarbener Flocken; ein flüchtiges Zersetzungsprodukt konnte hierbei nicht beobachtet werden. Das so erhaltene, gefällte Spaltungsprodukt des Crocin, Crocetin genannt, giebt nach dem Auswaschen und Trocknen ein hochrothes Pulver, welches nur spurweise in Wasser, leicht jedoch in Alkohol und Aether löslich ist, durch welches Verhalten gegen Lösungsmittel es sich dem Crocin gegenüber charakterisirt. Geringe Zusätze von Alkalien zum Wasser bewirken schnell Lösung des Crocetin in letzterem, welche Lösung eine orangegelbe Farbe besitzt und aus welcher durch Neutralisiren mit Säure das Crocetin wieder in Form orangefarbener Flocken gefällt wird. Die weingeistige Lösung des Crocetin verursacht in wässerigen Lö-

sungen von Bleiacetat, in Kalk- und Barytwasser bei gewöhnlicher Temperatur hochroth gefärbte Ausscheidungen, welche Verbindungen das Crocetin mit Blei, Calcium und Baryum darstellen, jedoch mit wechselnden Mengen von diesen.

Gegen Schwefelsäure und Salpetersäure verhält sich das Crocetin wie das Crocin.

Die Untersuchung ergab für die Zusammensetzung des Crocetin:

	I.	II.	Für $C_{34}H_{46}O_9$ berechnet
C	67.91	67.86	68.22 pCt.
H	7.81	7.84	7.69 »
O	—	—	24.08 »
			99.99 pCt.

Zu bemerken ist, dass die Analyse I und II sich hier bei Crocetin, wie auch bei Crocin auf Substanzen von verschiedenen Darstellungschargen beziehen.

Das Crocin spaltet sich sonach bei der Behandlung mit verdünnter Salzsäure in Crocetin und Zucker nach folgender Gleichung:

$$2\,C_{44}H_{70}O_{28} + 7\,H_2O = C_{34}H_{46}O_9 + 9\,C_6H_{12}O_6.$$

Nach vorstehender Gleichung geben 100 g Crocin 28.6 g Crocetin. Zwei Bestimmungen des aus gewogenen Crocinmengen erhaltenen Crocetins ergaben 28.8 und 28.9 pCt.

Die weit grösseren Crocetinmengen, welche Rochleder und Mayer erhielten, erklären sich wieder leicht dadurch, dass das von ihnen dargestellte und verwendete Crocin bereits reichliche Mengen von Crocetin enthielt.

Crocose, Safranzucker.

Das nach dem Verfahren von Rochleder und Mayer erhaltene zweite Spaltungsprodukt des Crocin ist ein eigenthümlicher Zucker, der beim Verdunsten über Chlorcalcium rhombische Krystalle liefert, die Lösung derselben schmeckt rein süss und dreht die Polarisationsebene stark rechts. Als für den Safranzucker charakteristisch ist bereits der Umstand erwähnt worden, dass das Reduktionsvermögen desselben nur halb so gross, wie das der Dextrose sei. Ein von mir angestellter Versuch bestätigte diese Angabe, da 1 g Crocose in 100 ccm Wasser gelöst 0.877 g Kupfer aus Fehling's Lösung als Oxydul ausschied, während Dextrose unter gleichen Verhältnissen 1.79 g Kupfer ausscheidet.

Die Analyse der Crocose ergab:

		Für $C_6H_{12}O_6$ berechnet
C	39.70	40.00 pCt.
H	6.92	6.67 »
O	—	53.33 »
		100.00 pCt.

Picrocrocin, Safranbitter.

Der Bitterstoff des Safran, welcher bisher noch keine Berücksichtigung gefunden hat, wurde in folgender Weise erhalten. Bei längere Zeit fortgesetzter Extraktion des getrockneten Safrans mit reinem Aether im Extraktionsapparate treten allmählich in dem Aetherkölbchen reichliche krystallinische Ausscheidungen auf, dieselben werden durch Filtration von dem Fett und ätherisches Oel enthaltenden Aether befreit, dann nach dem Auswaschen mit reinem Aether mit dem Filter zerrieben, nochmals in den Aetherextraktionsapparat gebracht und wieder längere Zeit in demselben mit Aether behandelt. Es scheiden sich alsdann in dem Aetherkölbchen allmählich schöne farblose Krystalle aus, welche durch Abgiessen von Aether befreit und über Schwefelsäure getrocknet werden. Die so erhaltenen prismatischen Krystalle besitzen einen bittern, charakteristischen Geschmack, der lange auf der Zunge haften bleibt. Das Safranbitter löst sich sehr leicht in Wasser und Weingeist, weniger leicht in Chloroform, wenig in Aether. Die Krystalle schmelzen bei 75° C. unzersetzt zu einer wasserhellen Flüssigkeit. Die wässrige Lösung bewirkt mit Fehling's Lösung erst in der Wärme eine Abscheidung von Kupferoxydul, unter gleichzeitiger Ausscheidung eines grünflockigen Körpers.

Eine Prüfung auf Stickstoffgehalt des Körpers ergab ein negatives Resultat.

Bleiessig, Kalk- und Barytwasser verursachen auch in der Wärme keine Ausscheidung, es tritt jedoch in letzterem Falle ebenso wie beim Erwärmen der wässerigen Lösung mit Säuren ein intensiver Safrangeruch sowie gleichzeitige Trübung der Flüssigkeit auf, welche Trübung durch fein zertheilte Tröpfchen eines ätherischen Oeles verursacht wird. Nach ruhigem Stehenlassen und Entfernung des ätherischen Oeles gab die Flüssigkeit mit Fehling's Lösung reichlich Oxydul ohne sonstige Ausscheidung.

Das Picrocrocin gehört sonach gleichwie das Crocin in die Klasse der Glucoside.

Die Untersuchung ergab:

	I.	II.	Für $C_{38}H_{66}O_{17}$ berechnet
C	57.12	57.22	57.43 pCt.
H	8.54	8.47	8.31 »
O	—	—	34.25 »
			99.99 pCt.

Das bei der Zersetzung des Picrocrocin auftretende ätherische Oel wurde, wie bei dem ätherischen Safranöl angegeben, gesammelt und untersucht. Es ergab:

C	87.72 pCt.
H	12.14 »

Es gehört sonach ebenfalls in die Gruppe der Terpene und ist dasselbe bei seinem charakteristischen Safrangeruche wohl als identisch mit dem im Safran bereits gebildeten ätherischen Oele zu betrachten.

Das zweite Spaltungsprodukt des Picrocrocin besass dieselben Eigenschaften wie die Crocose, besonders das gleiche Reduktionsvermögen, wie diese gegen Fehling's Lösung.

Die Spaltung des Picrocrocin findet sonach nach folgender Gleichung statt:

$$C_{38}H_{66}O_{17} + H_2O = 3C_6H_{16}O_6 + 2C_{10}H_{16}$$

und bietet einen interessanten Fall der Spaltung eines stiffstofffreien Glucosides in einen Zucker und ein Terpen.

Vorstehende Untersuchungen wurden mit von der Firma Gehe und Co. in ..... bezogenen Crocus electus Gatin. ausgeführt.

Nürnberg, Laboratorium des Bayerischen Gewerbemuseums.

---

502. B. Tollens: Ueber die Circular-Polarisation des Traubenzuckers (Dextrose) III.

(Eingegangen am 30. Sept.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie mit dem Rohrzucker[1]) und aus denselben Gründen habe ich auch mit der Dextrose meine früheren Untersuchungen[2]) mit Anwendung der seitdem verbesserten Apparate wieder aufgenommen, um zu prüfen, ob auch bei dieser Zuckerart die von mir für concentrirtere Lösungen gefundene Formel der specifischen Drehungen bei sehr verdünnten Lösungen ihre Richtigkeit behält, oder ob, wie von anderer Seite behauptet war, die verdünnten Lösungen eine bedeutend stärkere Zahl für $(\alpha)D$ besitzen als die 10 procentigen, und es ist mir — was mit den früheren Apparaten nicht möglich gewesen war — mit Hilfe des in meiner letzten Mittheilung beschriebenen grossen Landolt-Laurent'schen Apparates gelungen, die Frage zu entscheiden.

---

[1]) Diese Berichte XVII, S. 1751.

[2]) Diese Berichte IX, S. 487, 1531.

Die zu dieser Arbeit erforderliche reine Dextrose habe ich mir aus nach Soxhlet bereitetem Traubenzucker durch Umkrystallisiren neu hergestellt, indem ich die betreffende Dextrose in einem Drittel bis der Hälfte ihres Gewichtes Wasser löste, die Lösung mit dem 3—4fachen Volum 95procentigen Alkohol vermischte, nach eventuellem Filtriren und nach Aussaat einer Spur Dextrose unter Umrühren einige Tage stehen liess und die abgeschiedene krystallinische Masse auf einem mit kleinem Pergamentpapiereinsatz versehenen Trichter unter Nachguss von Alkohol absaugen liess.

Die so erhaltene Dextrose bildet bei sehr gelinder Wärme getrocknet eine lockere weisse Masse, welche selbst in sehr wenig Wasser gelöst, völlig farblose Lösungen gab.

Anfänglich habe ich die Dextrose unmittelbar vor der Anwendung 3—5 Stunden bei 100° getrocknet, da die 18procentige Lösung im 400 mm Rohr jedoch eine deutliche gelbliche Farbe zeigte, habe ich zu den folgenden Serien (VIII und IX) den Zucker nur bei 60—70° getrocknet.

Dieser Zucker war auch in 17procentiger Lösung und in 400mm dicker Schicht sehr wenig gefärbt; übrigens war, wie die Zahlen der Tabellen zeigen, sein Drehungsvermögen gleich dem der bei 100° getrockneten Dextrose. Filtration war in keinem Falle erforderlich.

In der folgenden Tabelle I (s. Seite 2236) sind die erhaltenen Resultate niedergelegt, die Bezeichnung und Anordnung der Tabelle sind analog den auf S. 1755 meiner Abhandlung über den Rohrzucker gebrauchten. Die Serien No. I und II sind mit 1 Mal umkrystallisirtem bei 100° getrocknetem, No. III—VII mit 3 Mal umkrystallisirtem bei 100° getrocknetem und No. VIII und IX mit 3 Mal umkrystallisirtem bei 60—70° getrochnetem Zucker angestellt.

Bei Durchsicht der Tabelle I sieht man, dass mit abnehmender Concentration die specifische Drehung sinkt, denn die Lösungen mit 1.5—2.7 pCt. Dextrose haben 52.1—52.4°, die 7.6—10 procentigen 52.4—52.7°, und die 17.6 procentige hat 53° gegeben. Dies stimm mit den Forderungen der früher von mir aufgestellten Formel für Dextrosehydrat

$$(\alpha)D = 47.92541^0 + 0.01553P + 0.0003883P^2,$$

und eine nennenswerthe dieser Formel zuwiderlaufende Erhöhung ist auch bei den verdünntesten Lösungen nicht aufgetreten.

Tabelle I.

Reihenfolge der Untersuchungen	Dextrose g	Lösung g	Procentgehalt	Spec. Gewicht d^{20}_{4}	Länge des Rohres in Decimetern	Ablenkung [α] Grad	Spec. Drehungen [α]D Grad	Durchschnitt der spec. Drehungen Grad	Spec. Gewicht auf Wasser von 20° C. berechnet
IV.	0.8959	59.8157	1.4978	1.00406	4.999	3.930 [1]	52.277	52.407	1.00578
						3.937	52.371		
						3.953	52.584		
						3.939	52.397		
VIII.	1.0661	59.4503	1.7933	1.00527	4.999	4.735	52.541	52.289	1.00699
						4.739	52.586		
						4.690	52.041		
						4.693	52.075		
						4.712	52.285		
						4.705	52.209		
II.	1.1965	59.4304	2.0133	1.00606	4.999	5.274	52.060	52.073	1.00781
						5.289	52.207		
						5.272	52.040		
						5.258	51.901		
						5.284	52.158		
V.	1.6548	60.1026	2.7533	1.00894	3.998	5.801	52.232	52.370	1.01068
						5.826	52.457		
						5.822	52.421		
IX.	4.5448	59.7670	7.6042	1.02818	3.998	16.477	52.713	52.691	1.02998
						16.463	52.669		
I.	4.9919	49.7835	10.0272	1.03791	4.999	27.236	52.351	52.433	1.03976
						27.273	52.421		
						27.339	52.549		
						27.267	52.411		
VII.	5.5457	54.9125	10.0992	1.03810	3.998	22.132	52.802	52.738	1.03994
						22.097	52.718		
						22.087	52.695		
III.	5.6064	54.6607	10.2567	1.03882	3.998	22.398	52.581	52.636	1.04067
						22.449	52.701		
						22.413	52.626		
VI.	9.9825	56.7245	17.5982	1.06942	3.998	39.868	52.987	52.991	1.07133
						39.875	52.996		
						39.870	52.990		

[1]) Jede dieser Zahlen ist das Mittel von je 10 zu verschiedenen Zeiten ausgeführten Ablesungen bei gefülltem und bei leerem Rohr.

In der Tabelle II habe ich diesen Ergebnissen die nach der Formel für wasserfreie Dextrose, welche der obigen für Dextrosehydrat entspricht [1]), d. h.

$$(\alpha)D = 52.71795 + 0.018796P + 0.00051683P^2,$$

berechneten Zahlen in Col. 4 gegenübergestellt.

Tabelle II.

1. No. der Lösungen	2. Procentgehalt der Lösungen	3. (α)D gefunden Grad	4. (α)D Berechnet nach der älteren Formel Grad	5. (α)D Berechnet nach der neueren Formel Grad	6. Differenz von Col. 3 und 5. Grad
IV.	1.4978	52.407	52.750	52.532	—0.125
VIII.	1.7933	52.289	52.755	52.537	—0.248
II.	2.0133	52.073	52.760	—	—
V.	2.7533	52.370	52.774	52.556	—0.186
IX.	7.6042	52.691	52.891	52.673	+0.018
I.	10.0272	52.433	52.958	—	—
VII.	10.0992	52.738	52.960	52.742	+0.004
III.	10.2567	52.636	52.965	52.747	—0.111
VI.	17.5982	52.991	53.209	52.991	—0.000

Es zeigt sich also mit Ausnahme der Beobachtungen an den Lösungen I und II, welche mit nur ein Mal umkrystallisirter Dextrose bereitet waren, befriedigende Uebereinstimmung, nur sind die gefundenen Zahlen sämmtlich etwas kleiner, als sie nach dieser Formel sein müssten; Uebereinstimmung ergiebt sich dagegen, wenn man die Grösse 52.71795° der Formel um etwa 1/4 Grad verkleinert, und sie auf 52.46° sinken lässt, wie die hiernach berechneten Zahlen der Col. 5 und die geringen Differenzen der Col. 6 zeigen. Zu einer Verringerung führt ebenfalls die Zahl, welche Soxhlet [2]) (und auch ich

[1]) Die Formel für Dextroseanhydrid erhält man aus derjenigen für Hydrat nicht durch einfaches Multipliciren der 3 darin vorkommenden Constanten mit 1.1, sondern man muss den Procentgehalt der Lösungen oder P ebenfalls mit 1.1 multipliciren, also

$$(\alpha)D = 47.925^0 \cdot 1.1 + 0.015534 \cdot 1.1 \cdot P \cdot 1.1 + 0.0003883 \cdot 1.1 \cdot (P \cdot 1.1)^2$$

oder

$$(\alpha)D = 52.71795 + 0.018796P + 0.00051683P^2.$$

[2]) Journ. pr. Chem. N. F. 21, 253.

unter Anwendung von Zucker, welchen Soxhlet gesandt hatte) für noch reinere Dextrose als die früher von mir verwendete gefunden hat, und somit möchte folgende Formel der der Wahrheit am nächsten kommende Ausdruck für die specifische Drehung der wasserfreien Dextrose sein:

$$[A.] \quad (\alpha)D = 52.50^0 + 0.018796\,P + 0.00051683\,P^2.$$

Aus dieser Formel folgt dann die ebenfalls corrigirte Formel für Dextrosehydrat:

$$[B.] \quad (\alpha)D = 47.73^0 + 0.015534\,P + 0.0003883\,P^2.$$

Diese Formeln haben wie angegeben Geltung für alle Concentrationen von 1 bis 100 pCt. [1]), und ein Anwachsen der specifischen Drehung in 1—2 procentigen Lösungen, d. h. ein Wiederansteigen der Curve bei grosser Verdünnung, findet nicht statt.

---

503. Edmund O. von Lippmann: Ueber die Nichtidentität von Arabinose und Galaktose.

(Eingegangen am 30. September; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer Arbeit über das Vorkommen von Arabinsäure in den gereinigten Zuckerkalken der Elutionsverfahren [2]) hatte ich auch der Darstellung von Arabinose aus dieser Säure Erwähnung gethan, und war dieselbe damals behufs Identificirung mit einem aus arabischem Gummi gewonnenen Präparate verglichen worden. Als nun zu jener Zeit die erste Abhandlung Kiliani's erschien, derzufolge Arabinose und Galaktose identisch sein sollten — wonach man fast alle Angaben Scheibler's hätte für falsch halten müssen —, bemühte ich mich, durch näheren Vergleich beider Zuckerarten weitere Anhaltspunkte über deren Natur zu gewinnen; ich erhielt dabei die Gewissheit, dass diese Zuckerarten wesentlich von einander verschieden seien, in wel-

---

[1]) Nach dieser Formel ist die Drehung einer 100 procentigen Lösung von Dextrose, d. h. der wasserfreien Substanz, $(\alpha)D = 59.508^0$, dies differirt um etwas von der von mir früher angegebenen Zahl 58.7^0, welche mittelst der Formel für Dextrosehydrat unter Vermehrung um $^1/_{10}$ aber ohne Berücksichtigung des Umstandes, dass eine 100 procentige Lösung von Dextroseanhydrid einer (hypothetischen) 110 procentigen Lösung von Hydrat entspricht, berechnet worden ist.

[2]) Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie 30, S. 342.

chem Sinne ich sie auch in meinem Buche »Die Zuckerarten und ihre Derivate« behandelte, setzte aber meine Untersuchungen, die Neudarstellung des Materials erfordert hätten, damals nicht weiter fort, da ich Hrn. Prof. Scheibler bei einem Besuche in seinem Laboratorium mit demselben Problem beschäftigt und in Besitz grösserer Mengen der reinen Zuckerarten fand. Nachdem nun kürzlich eine diesbezügliche Abhandlung Scheibler's erschienen ist [1]), gestatte ich mir jedoch, die von mir gewonnenen Resultate in Kurzem darzulegen, da dieselben die Schlüsse, zu denen Scheibler gelangt, fast durchwegs zu bestätigen geeignet sind.

Schon die physikalischen Eigenschaften beider Zuckerarten (die Galaktose war nach dem Verfahren von Rindell [2]) dargestellt) erwiesen sich als sehr verschieden: aus Wasser umkrystallisirt, wurde die Arabinose in glänzenden, langen, leicht zerbrechlichen Krystallen erhalten, die bei 100° getrocknet, bei 160° schmolzen, während die Galaktose grosse, feste, wohl ausgebildete Prismen bildete, die, bei 100° getrocknet, den Schmelzpunkt 148° zeigten. Sowohl die Arabinose in Substanz, als auch deren Lösungen, schmecken bedeutend süsser als Galaktose resp. gleichprocentige Lösungen derselben; in heissem Wasser lösen sich beide Zuckerarten sehr leicht, während sich aber die Arabinose beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung nur langsam wieder abscheidet, bildet sich bei der Galaktose sehr rasch ein dicker, oft zu Krusten erhärtender Krystallbrei. Das Drehungsvermögen untersuchte ich wie Scheibler in zehnprocentiger Lösung; das specifische Gewicht derselben betrug für Arabinose 1.0369, für Galaktose 1.0379 bei 20° C. und ergaben sich als Rotationen: für Arabinose $\alpha_D = +105.4^0$, $\alpha_J = +118^0$ und für Galaktose $\alpha_D = +81.5^0$, $\alpha_J = +92.0^0$. Während aber die Arabinose keinerlei Birotation zeigt, ist dies bei der Galaktose bekanntlich der Fall, und ergab sich das Drehungsvermögen einer frisch dargestellten Lösung als $+134.5^0$; dasselbe sinkt, wie schon Rindell beobachtete, auch beim Kochen nur langsam herab, bis 81.5^0; die Arabinose zeigt derartige Erscheinungen in keiner Weise und bleibt die Rotation selbst nach tagelangem Stehen constant.

Mit Hefe versetzt, vergährt die Galaktose mit Leichtigkeit; 100 Th. des Zuckers lieferten 47.8 Th. Alkohol und 46.8 Th. Kohlensäure, es fand also vollständige Vergährung statt. Hingegen ist die Arabinose auf keine Art in Gährung zu versetzen und wird durch Hefe überhaupt nicht verändert.

Durch Oxydation mit Salpetersäure wurde aus Arabinose, Scheibler's älteren Angaben entsprechend, nur Oxalsäure erhalten, während

[1]) Neue Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie 13, S. 84.

[2]) Ebendaselbst 4, S. 163.

Galaktose ausschliesslich Schleimsäure giebt; beide Säuren zeigten alle charakteristischen Eigenschaften und erwiesen sich sofort als fast vollkommen rein. Auch die Reduktionsvermögen beider Zuckerarten gegenüber Fehling'scher Lösung sind sehr verschieden, denn während 1 g Galaktose in einprocentiger Lösung aus unverdünnter Fehling'scher Lösung 1.7 g metallisches Kupfer ausfällt, entsprechen 1 g Arabinose 1.832 g metallischem Kupfer.

Zieht man nun noch die von Scheibler jüngst entdeckte Verschiedenheit der Phenylhydrazinverbindungen in Betracht, sowie das Verhalten gegen nascirenden Wasserstoff, wobei Galaktose Dulcit, Arabinose aber eine Säure giebt, und bedenkt man ferner noch, dass Chlorsulfonsäure die Arabinose verkohlt, die Galaktose aber in eine Tetrasulfosäure überführt, so sind durch all das Gesagte wohl so viele einschneidende Unterschiede zwischen beiden Zuckerarten constatirt, dass an eine weitere Identificirung derselben füglich nicht mehr zu denken ist.

Was die Untersuchungen O'Sullivan's [1]) anbelangt, denen zufolge die Arabinsäure durch längeres Kochen mit Schwefelsäure in eine ganze Reihe verschiedener Arabinonsäuren und Arabinosen abgebaut werden kann, die successive in einander übergehen, so meint Scheibler, O'Sullivan hätte nur Gemische von Arabinose und Galaktose in Händen gehabt; es kann dies sehr wohl der Fall sein. Immerhin möchte ich aber daran erinnern, dass die Existenz solcher labiler Modificationen ihre Analoga hat und verweise hierbei nur auf die Cerasinose, eine Substanz, die Martin durch kurzes Kochen von Kirschgummi mit Schwefelsäure als neue, wohl charakterisirte Zuckerart erhielt [2]), die jedoch bei weiterem Kochen mit verdünnten Säuren, ja schon bei längerem (1—2jährigem) Aufbewahren in krystallisirtem Zustande, in Arabinose übergeht. Ob nicht ähnliche Vorgänge auch bei der Einwirkung verdünnter Säuren auf arabisches Gummi stattfinden, können nur weitere Versuche lehren; beim Rübengummi scheint dies allerdings nicht der Fall zu sein, vielmehr bestätigen sich bei diesem, wie nicht anders zu erwarten, alle die ursprünglich von Scheibler gemachten Angaben.

---

[1]) Chemical News 43, S. 301.

[2]) Sachsse's phytochemische Untersuchungen.

504. C. Etti: Ueber das Vorkommen des Kinoïns im malabarischen Kino.

(Eingegangen am 30. Septbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nachdem ich bis jetzt aus malabarischem Kino, das aus verschiedenen Quellen bezogen wurde, jedesmal dasselbe krystallisirte Kinoïn[1]) nebst dessen Gerbstoff mit seinen charakteristischen Eigenschaften darstellen konnte, so war es für mich befremdend, aus einer Untersuchung über Kinogerbsäure des Hrn. A. Bergholz[2]), die unter specieller Anleitung des Hrn. Professor der Pharmacie Dr. Dragendorff in Dorpat in dessen Laboratorium ausgeführt wurde, zu entnehmen, dass kein Kinoïn in dem hierbei verwendeten malabarischen Kino gefunden wurde, analog dem Ergebnisse, über welches im vorigen Hr. Kremler in der Wiener »pharmaceutische Post« 16, 117 berichtete.

Um die Ursachen dieses Widerspruchs aufzudecken, seien mir hier folgende Mittheilungen gestattet.

Hrn. Kremler genügte die alleinige Anwendung der bekannten Eisenchlorid-Reaktion, um sich von der Nichtexistenz des Kinoïns und von dem Vorhandensein der Protokatechusäure in der genannten Kinosorte zu überzeugen. Da derselbe in dem abgedampften Aetherauszuge aus einem mit Natriumcarbonat versetzten wässrigen Kinoauszuge mit Eisenchlorid Brenzkatechin nicht auffinden konnte, so schloss er, kein Brenzkatechin, daher auch kein Kinoïn, in der irrigen Voraussetzung, als ob Kinoïn, in welchem Brenzkatechin mit Methyl zugleich an Gallussäure chemisch gebunden ist, in gedachter alkalischer Lösung dasselbe Verhalten zeigen müsste, wie das ungebundene, freie Brenzkatechin. Da er ferner aus dem angesäuerten Kinoauszuge eine Aetherausschüttelung bekam, deren Krystalle einschliessender Rückstand nach dem Verdunsten durch Eisenchlorid grün gefärbt wurde, so war für ihn die Gegenwart von Protokatechusäure erwiesen, in der irrigen Voraussetzung, als gäbe es ausser Brenzkatechin und der zuletzt genannten Säure keine anderen Substanzen, die mit Eisenchlorid eine grüne Farbe zustande zu bringen vermögen. Nun gehört zu den letzteren gerade das amorphe Kinoroth im Kino, welches ebenfalls aus saurer Lösung von Aether aufgenommen wird und gegen Eisenchlorid u. s. w. ganz ähnlich wie Protokatechusäure reagirt. Die durch diese Reaktion erzeugte grüne Farbe verdeckt aber die rothe Farbe, die Kinoïn mit Eisenchlorid hervorruft, ganz und gar, so dass zugleich

---

[1]) Diese Berichte XI, 1879.

[2]) Alexander Bergholz: »Ein Beitrag zur Kenntniss der Kinogerbsäure«. Inaugural-Dissertation. Dorpat 1884.

anwesendes Kinoïn auf diesem Wege nicht beachtet werden kann. Diese Thatsachen machen es unmöglich, mit dem von Hrn. Kremler angewendeten Verfahren Kinoïn und Protocatechusäure im Kino aufzufinden und zu erkennen.

In den Versuchen des Hrn. Bergholz, auf den nach seinem Berichte die von Hrn. Kremler gezogenen Schlüsse nicht ohne Einfluss waren, bemerkt man bezüglich der Untersuchungsmethode insofern einen Fortschritt, als bei denselben auch die Wage eine Rolle spielt, wodurch quantitativ analytische Resultate erzielt wurden, die zu einer regelrechten Besprechung einladen und eine Verständigung möglich machen. Wie nachstehende Auseinandersetzung thatsächlich darlegt, hatte Hr. Bergholz, ohne es zu ahnen, Kinoïn wirklich in Händen. Derselbe bereitete sich auf dem Dampfbade, gleich mir, einen wässrigen Auszug aus Kino und fällte den grössten Theil des Kinoroths, anstatt, wie ich, mit Salzsäure, durch Hinzugabe von Kochsalz. Während ich das Filtrat zur Gewinnung des Kinoïns mit Aether ausschüttelte, wählte er hierzu Essigäther. Nach dem Verdunsten des letzteren erhielt er eine »hellrothe Masse«, welche er als Gerbsäure des Kino betrachtet und die er, ohne sie durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser zur Entfernung des ihr in geringer Menge anhängenden Kinorothes zu reinigen, zur Analyse benutzte.

In einer Portion seiner Gerbsäure, die er für die reinste hält, fand er eine procentische Zusammensetzung, welche ich hier mit der für Kinoïn von mir berechneten, sowie mit der von Hrn. Bergholz aufgestellten Formel zur Vergleichung anführe:

	Gefunden von Hrn. Bergholz	Berechnet von Hrn. Bergholz für $C_{21}H_{21}O_9$	Berechnet von mir für $C_{14}H_{12}O_6$
C	60.89	60.43	60.87 pCt.
H	5.06	5.03	4.35 »

Bei näherer Betrachtung der beiden Formeln findet man, bis auf einen kleinen Unterschied im Wasserstoffgehalt, vollständige Uebereinstimmung und nur die Molekulargrössen sind verschieden.

Einen weiteren Beweis, dass Hr. Bergholz dieselben Körper aus dem Kino, wie ich, analysirte, liefert seine Analyse derjenigen rothen Substanz, die er beim Erhitzen seiner Gerbsäure mit 2 pCt. Schwefelsäure im Rohre erhielt, der er die Formel $C_{21}H_{19}O_8$ zuschreibt und die er unpassend »Spaltungsprodukt« nennt, da dieselbe nach meinen Versuchen auch beim Trocknen des Kinoïns bei 140° bis 150° resultirt, wobei letzteres Wasser verliert, amorph wird und jetzt ein rothes Pulver, durch Leim fällbar und Eisenchlorid grün färbend, darstellt. Dass diese zwei auf verschiedenem Wege bereiteten Substanzen identisch sind, dafür sprechen die von Hrn. Bergholz

und mir ausgeführten Analysen. Ich nannte, ihre Entstehungsweise und Zusammensetzung berücksichtigend, die Substanz erstes Anhydrid des Kinoïns mit der Formel $C_{28}H_{22}O_{11} = 2C_{14}H_{12}O_6 - H_2O$.

	Gefunden			Berechnet	
	von Hrn. Bergholz I.	von Hrn. Bergholz II.	von mir	von Hrn. Bergholz für $C_{21}H_{19}O_8$	von mir für $C_{28}H_{22}O_{11}$
C	63.373	63.045	62.85	63.16	62.92 pCt.
H	4.131	3.945	4.35	4.76	4.15 »

Man wird finden, dass die gefundenen Zahlen, welche den Wasserstoff betreffen, mit letzterer Formel in besserem Einverständnis sind, als mit ersterer.

Es geht aus diesen Notizen unzweifelhaft hervor, dass von Hrn. Bergholz und mir aus dem malabarischen Kino auf ähnliche Weise ein und derselbe Körper von ganz gleicher Zusammensetzung dargestellt wurde. Trotzdem stimmen wir bezüglich der Eigenschaften und der Molekulargrösse dieses Körpers nicht mit einander überein. Ueber die Ursache dieser Verschiedenheit geben folgende vier Punkte, welche sich auf die Untersuchungsmethode des Hrn. Bergholz beziehen, wie ich glaube, befriedigenden Aufschluss.

1. Nachdem Hr. Bergholz unterliess, jene »hellrothe Masse« aus der Essigätherlösung auf ihre Krystallisationsfähigkeit zu prüfen und sie dann durch Umkrystallisiren zu reinigen, so lag ihm ein mit wenig Kinoroth verunreinigtes Kinoïn vor, das aus diesem Grunde Leim fällte und durch Eisenchlorid grün gefärbt wurde, während reines, weisses, krystallisirtes Kinoïn Leim nicht fällt, durch Eisenchlorid roth gefärbt wird und bei ungefähr 140—145° zu einer dunkelrothen, amorphen Masse zusammenschmilzt.

2. Derselbe unterliess ferner, die eigentlichen Spaltungsprodukte, welche er nach dem Erhitzen seiner Kinogerbsäure mit 2 pCt. Schwefelsäure im Rohre nach dem Ausschütteln mit Aether und dessen Verdunsten als krystallinische Masse in sehr geringer Menge erhielt, in grösserer Menge darzustellen, sie zu trennen, zu reinigen und ihre wahre Natur durch quantitative Analyse, Schmelzpunktsbestimmungen u. s. w. festzustellen. So war es ihm nur möglich, die vorhandene geringe Menge mit Eisenchlorid zu prüfen. Die dadurch entstandene grüne Farbe, glaubte er, werde durch Protokatechusäure verursacht, während in Wahrheit nach meiner Untersuchung Methyl, Gallussäure und Brenzkatechin die Spaltungsprodukte des Kinoïns sind. Eine sichere, zuverlässige Kenntniss der näheren Bestandtheile, welche die Gerbsäuren zusammensetzen, gewährt allein einen richtigen, vorurtheilsfreien Einblick in die Beschaffenheit und Constitution dieser verbin-

dungsfeindlichen Körperklasse. Ohne diesen ist nur ein planloses Untersuchen derselben nach der Schablone möglich, das zu keiner Aufklärung führt.

3. Hr. Bergholz bestimmte die Molekulargrösse seiner Gerbsäure, wie üblich, durch Darstellen und Analysiren ihrer Blei- und Kupferverbindungen. Da aber alle Metallbasen ohne Ausnahme auf das Kinoïn in hohem Grade verändernd einwirken, was sich schon durch die auffallende, auch von Hrn. Bergholz bemerkte bedeutende Farbenveränderung kundgiebt und da infolge dessen das Kinoïn aus seinen Salzen nicht mehr im unveränderten Zustande gewonnen werden kann, so ist es begreiflich, dass diese Bestimmungsmethode eine verfehlte und untaugliche sein muss. Aus diesem Grunde zeigen auch die Analysen des Hrn. Bergholz in dem Bleigehalte eine Differenz von 51—59.7 pCt. an Bleioxyd.

4. Während ich das Kinoroth im Kino, das sich nach meinen Versuchen mit dem ersten Anhydrid, dem wirklichen Gerbstoffe des Kinoïns als identisch erwies, so oft zur Reinigung in Alkohol löste und mit Wasser fällte, als noch ein Aschengehalt vorhanden war, reinigte Hr. Bergholz dasselbe durch Auflösen in Ammoniakwasser und Fällen mit Salzsäure. Da nun, wie bekannt, Gallussäure und Brenzkatechin, das die näheren Bestandtheile des Kinoroths sind, von Ammoniak bei Luftzutritt bedeutend verändert werden, so wird es Niemand wundern, wenn derselbe zu klagen in der Lage ist, »dass die Methode der Darstellung nicht tadelfrei ist« und nach der Verbrennung Zahlen (C 61.6, H 4.2 pCt.) vorfindet, die begreiflicherweise ausser allem Zusammenhang stehen müssen. Trotz dieses Eingeständnisses und des auffälligen, ihm nicht erklärbaren Resultates durch die Analyse kann Hr. Bergholz doch nicht umhin, eine Formel aufzustellen und auf Grund dieser zu folgern, das »präformirte Kinoroth« und das erste Anhydrid, der wirkliche Gerbstoff des Kinoïns, seien zweierlei.

Wien, im September 1884.

505. F. Hufschmidt: Zur Trennung des Arsens von Zinn und Antimon.

[Aus dem unorganischen Laborat. der techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 30. September; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Mit der Bestimmung von Arsen neben Antimon beschäftigt, wurde ich durch Hrn. Prof. Classen veranlasst, neben dem Bunsen'schen Verfahren auch die von E. Fischer[1]) empfohlene Methode zu benutzen, welche darin besteht, das flüchtige Trichlorid des Arsens vermittelst Eisenchlorür zu bilden und abzudestilliren.

Die zu analysirende Substanz, aus Schwefelarsen und Schwefelantimon bestehend, wurde demgemäss, nachdem dieselbe mit Salpetersäure gewöhnlicher Concentration, unter späterem Zusatze von etwas rauchender Salpetersäure, oxydirt worden war, genau in der von E. Fischer beschriebenen Art mit 20 pCt. Chlorwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.1) abdestillirt. Es gelang mir indessen nicht, das vorhandene Arsen nach dreimaliger Destillation zu trennen, vielmehr liessen sich in dem zehnten Destillate noch Spuren von Arsen durch Schwefelwasserstoff nachweisen. Ebenso verhielt sich eine Lösung, welche durch Oxydation von arseniger Säure in alkalischer Lösung durch Chlorgas hergestellt worden war. Bei der Destillation mit 20 pCt. Salzsäure konnte in dem siebenten Destillate noch Arsen durch Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden. Dagegen ergab eine Lösung von Arsenigsäureanhydrid in Salzsäure, in der beschriebenen Weise destillirt, das von Fischer erhaltene Resultat; bei einer angewandten Menge von 0.1 g Arsenigsäureanhydrid war das dritte Destillat vollkommen frei von Arsen. Bei der Wiederholung der Destillation der mit Salpetersäure oder Chlor oxydirten arsenigen Säure mit einer im Laboratorium vorräthigen Salzsäure, welche 40 pCt. Salzsäure enthielt, gelang es schon, unter übrigens gleichen Umständen, nach der vierten oder fünften Destillation, das Arsen vollständig zu trennen. Hierbei stellte sich nun freilich heraus, dass nicht alles Arsen in der Vorlage condensirt werden konnte, so dass dieselbe mit einer weiteren Condensationsvorrichtung verbunden werden musste.

Auf Veranlassung des Hrn. Professor Classen habe ich nun versucht, das Arsen unter einem Strome von Chlorwasserstoffgas abzudestilliren und habe ich hierbei ein ausserordentlich günstiges Resultat erhalten, da mit einer einzigen Destillation das Arsen getrennt werden konnte. Es wurde in der Art verfahren, dass die arsenhaltige Flüssigkeit, welche mit concentrirter Salzsäure auf circa

[1]) Ann. Chem. Pharm. 208, 182.

250 ccm gebracht worden war, zuerst vollständig mit Chlorwasserstoffgas [1]) gesättigt und alsdann unter einem lebhaften Strom von Chlorwasserstoffgas destillirt wurde. Die Flüchtigkeit des Arsenchlorürs erwies sich hierbei so gross, dass dasselbe bis auf einen geringen Antheil bereits verflüchtigt war, bevor die ersten Tropfen der überdestillirenden Flüssigkeit in die Vorlage gelangten. Nachdem etwa 50 ccm der Flüssigkeit überdestillirt waren, liess sich bei der Fortsetzung der Destillation Arsen durch Schwefelwasserstoff nicht mehr nachweisen.

Die Sache wird, wie bereits angedeutet, gegenüber dem von E. Fischer empfohlenen Verfahren insofern schwieriger, als durch die enorme Flüchtigkeit des Arsenchlorürs eine Vorlage zur Condensation desselben nicht mehr genügt. Bei meinen Versuchen habe ich nun den von Fischer beschriebenen Apparat insoweit abgeändert, dass mit der Vorlage eine Woulff'sche Flasche von circa 900 ccm Inhalt verbunden wurde, welche entweder mit 300—400 ccm Wasser oder einer gleichen Menge Kalilauge, vom specifischen Gewicht 1.1 bis 1.2, gefüllt war. Um eine Verstopfung des in die Kalilauge eintauchenden Zuleitungsrohres durch das entstehende Chlorkalium und ein Uebersteigen der Flüssigkeit zu verhindern, gebe ich in die Flasche ein 11 mm im Lichten messendes, 28 cm langes Glasrohr eingelassen, welches 10—15 mm in die Flüssigkeit eintauchte. Da der Inhalt der Woulff'schen Flasche sich im Laufe der Destillation stark erhitzt, so wurde dieselbe angemessen abgekühlt. Durch direkte Versuche habe ich mich überzeugt, dass die letzten Reste von Chlorarsen in der Woulff'schen Flasche verbleiben, gleichgültig, ob dieselbe mit Kalilauge oder Wasser gefüllt und ob mehr oder weniger Arsen vorhanden ist. In allen den Fällen, wo es sich um Verflüchtigung grösserer Mengen von Arsenchlorür handelte, habe ich indess die Anwendung der Kalilauge vorgezogen, da ich sonst mehr oder weniger trübe Destillate erhielt. Desgleichen habe ich noch durch besondere Versuche festgestellt, dass, wenn Lösungen von Antimon und Zinn in Chlorwasserstoffsäure in der beschriebenen Weise mit Chlorwasserstoffgas destillirt wurden, sich in den Destillaten auch nicht die geringsten Spuren der genannten Metalle nachweisen liessen. Dieser günstige Umstand findet vielleicht seine Erklärung darin, dass bei der Anwendung von Chlorwasserstoffgas nur ein geringer Theil der arsenhaltigen Flüssigkeit (circa 100 ccm) abzudestilliren ist, während bei

[1]) Zur Darstellung von Chlorwasserstoffgas wurde lufttrockenes Kochsalz und Schwefelsäure von 1.6 specifisches Gewicht angewandt. Bei letzterer Concentration der Schwefelsäure entwickelt sich die Salzsäure erst beim Erwärmen, so dass man es vollkommen in der Hand hat, den Gasstrom nach Belieben durch mehr oder weniger starkes Erwärmen zu reguliren.

dem Fischer'schen Verfahren die Destillation so weit fortzusetzen ist, dass stets stark concentrirte Lösungen in dem Destillationskolben zurückbleiben.

Hinsichtlich der hier folgenden Belege sei noch bemerkt, dass dabei das Arsen sowohl aus einer Lösung von Arsensäure als auch aus einer solchen von arseniger Säure in der beschriebenen Weise bestimmt wurde; dasselbe wurde als Schwefelarsen gewogen.

Bestimmung von Arsen neben Antimon.

Reines metallisches Antimon wurde mit Salpetersäure oxydirt, verdampft, und der Rückstand mit Salzsäure, zusammen mit der arsenigen Säure in den Destillationskolben gespült, worauf der Kolbeninhalt mit concentrirter Salzsäure bis zu einer Marke, die circa 250 ccm anzeigte, angefüllt wurde. Anfangs war die Flüssigkeit durch Antimonsäure getrübt, wurde aber klar, bevor die völlige Sättigung derselben mit Salzsäuregas erfolgt war.

Angewandt		Gefunden		Differenz	
arsenige Säure	Antimon	arsenige Säure	Antimon	arsenige Säure	Antimon
0.1081	0.0917	0.1082	nicht bestimmt	+ 0.0001	—
0.4960	0.0743	0.4964	0.0742	+ 0.0004	— 0.0001
0.0967	0.3796	0.0969	0.3793	+ 0.0002	— 0.0003
0.1334	0.1429	0.1339	0.1435	+ 0.0005	+ 0.0006

Bestimmung von Arsen neben Zinn.

a) Aus einer Lösung von arseniger Säure.

Abgewogene Quantitäten von Arsenigsäureanhydrid und reinem metallischem Zinn wurden getrennt in Salzsäure gelöst und vereinigt destillirt.

Angewandt		Gefunden		Differenz	
As_2O_3	Sn	As_2O_3	Sn	As_2O_3	Sn
0.1482	0.1530	0.1481	0.1522	— 0.0001	— 0.0008

b) Aus einer Lösung von Arsensäure.

Die arsenige Säure wurde mit Salpetersäure oxydirt und nach dem Abdampfen mit dem in Salzsäure gelösten Zinn vereinigt.

Angewandt		Gefunden		Differenz	
As_2O_3	Sn	As_2O_3	Sn	As_2O_3	Sn
0.1040	0.1050	0.1043	0.1048	+0.0003	—0.0002
0.1040	0.1120	0.1038	nicht bestimmt	—0.0002	—

Bestimmung von Arsen neben Zinn und Antimon.

Das Zinn wurde in Salzsäure gelöst und das Antimon mit Salpetersäure oxydirt und zur Trockene verdampft, und hiernach die Zinnlösung und Antimonoxyd mit der arsenigen Säure zusammen in den Destillationskolben gespült.

Angewandt			Gefunden			Differenz		
As_2O_3	Sb	Sn	As_2O_3	Sb	Sn	As_2O_3	Sb	Sn
0.1360	0.1212	0.1105	0.1356	nicht bestimmt		—0.0004	—	—
0.0266	0.1090	0.1047	0.0266	»	»	0.0000	—	—
0.0637	0.0996	0.1000	0.0629	»	»	—0.0008	—	—
0.1012	0.1962	0.2020	0.1007	»	»	—0.0005	—	—
0.0500	0.1117	0.1048	0.0497	»	»	—0.0003	—	—
0.0335	0.2078	0.2000	0.0337	»	»	+0.0002	—	—
0.1509	0.1610	0.1573	0.1507	0.3183	Gesammtmenge	—0.0002	—	0.0001
0.1360	0.1212	0.1105	0.1356	0.2317		0.0004	—	0.0000

Aachen, den 19. September 1884.

506. R. Haass: Ueber Peroxyde in der Zink-Magnesiumgruppe.

(Eingegangen am 30. Sept.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die einzigen Angaben über höhere Oxydationsstufen in dieser Gruppe sind schon ziemlich alten Datums; es sind dies die Mittheilungen, welche vom älteren Thénard, gelegentlich seiner grundlegenden Untersuchungen über das Wasserstoffperoxyd, und auch über eine höhere Sauerstoffverbindung des Zink gemacht worden sind.

Nach diesen Thénard'schen Publikationen[1]) erhält man ein »deutoxide de zinc«, wenn man das Zinkoxydhydrat in salzsaurer Wasserstoffperoxydlösung — von Thénard noch als »oxydirte Salzsäure« bezeichnet — auflöst und mit Kali oder Natron in geringem Ueberschuss wieder ausfällt (Methode A) oder auch durch direktes Zusammenbringen von gelatinösem Oxydhydrat mit wässerigem Wasserstoffperoxyd (Methode B), in beiden Fällen unter möglichster Abkühlung von Substanzen und Gefässen. Das auf die eine oder andere Weise erhaltene »deutoxide« bildet nach dem Autor eine geschmack- und geruchlose, weisse, neutral reagirende gelatinöse Masse, welche beim Erwärmen wieder Sauerstoff abgiebt und in verdünnten Säuren sich ohne merkliche Gasentwickelung wieder zu gewöhnlichem Zinksalz und Wasserstoffperoxyd auflöst. Die bei der Zersetzung wieder frei zumachende Sauerstoffmenge betrug bei Thénard's Versuchen »un peu plus que la moitié de celui du protoxide«, woraus er schloss, dass die »Hyperoxydation noch keine ganz vollständige« war.

Seither trifft man in der chemischen Literatur nirgends wieder auf eine zu diesem Gegenstand zurückleitende Fährte, und da sich sogar in Gmelin-Kraut's Handbuch[2]) das Thénard'sche »Zinkperoxyd« nur mit beigesetztem Fragezeichen und dem vorsichtigen Zusatze »könnte Zinkoxyd mit Wasserstoffperoxyd sein« registrirt findet, so schien eine Revision jener alten Versuche als eine noch zu erledigende Arbeit, um so mehr, als der Autor selber mit der Bemerkung »une nouvelle analyse devient indispensable« zu einer Controle aufgefordert hatte.

Die in diesem Sinne geschehene Wiederaufnahme jenes Themas hat mich nun zu einer Bestätigung und Ergänzung der Thénard'schen Beobachtungen und in deren weiterem Verfolge auch zu einigen neuen Feststellungen auf benachbartem Gebiete geführt; im Nachstehenden

[1]) Ann. de Chim. et Phys. IX (1818), 55 und Mém. de l'acad. de scienc. III (1818), 429 ff., auch aufgenommen in Thénard's »traité de chimie« 3me éd., Bd. II, 85.

[2]) Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie, Bd. III, 9.

habe ich die bisherigen Ergebnisse dieser Untersuchungen zusammengestellt, spätere Vervollständigungen mir vorbehaltend.

Zu den Darstellungen des fraglichen Peroxyds dienten die oben beschriebenen beiden Thénard'schen Methoden, Methode A jedoch mit den Abweichungen, dass einmal, statt erst das Oxydhydrat, wie dort angegeben, in salzsaurer Wasserstoffperoxydlösung aufzulösen, die Lösung reiner Zinksalze mit wässerigem Wasserstoffhyperoxyd versetzt wurden und dass dann die Ausfällung nicht mit Kali oder Natron, sondern mit Ammoniak geschah, letzteres um jede Nebenwirkung durch etwa entstandene und anhaftende Peroxyde jener fixen Alkalien gänzlich auszuschliessen, deren Bildung, nach den Schöneschen Untersuchungen [1]) unter solchen Umständen hätte stattfinden können.

Das zu den Versuchen verwendete Wasserstoffperoxyd war eine von H. Trommsdorff in Erfurt bezogene circa 3procentige wässerige Lösung mit nur Spuren freier Schwefelsäure und blos 0.02 bis 0.04 pCt. Abdampfrückstand.

In einer grossen Reihe, nach Mischungsverhältniss und Concentration mannichfach abgeänderten Darstellungen nach beiden Methoden wurden nun immer Niederschläge erhalten, welche, nach dem Auswaschen bis zum vollständigen Verschwinden der Wasserstoffhyperoxydreaktion im Waschwasser und nach dem Wiederauflösen in verdünnten Säuren, mit Jodzinkstärke unter Eisenvitriolzusatz und ebenso bei der Chromsäure-Aetherreaktion intensive Bläuungen gaben und Lösungen von Kaliumpermaganat unter gleichzeitiger Sauerstoffentwickelung entfärbten.

Die weitere Prüfung dieser Niederschläge ergab eine ziemlich grosse Beständigkeit gegen die Einwirkung von Wasser und gegen höhere Temperaturen, so dass die erhaltenen Wasserstoffhyperoxydreaktionen durch ein mechanisches Anhaften von Wasserstoffhyperoxyd an den Niederschlägen offenbar nicht erklärt werden können; aber auch die Annahme einer blossen Molekularverbindung von Zinkoxyd und Wasserstoffhyperoxyd wird durch die Versuche sehr unwahrscheinlich gemacht, indem beispielsweise eine Portion, welche 12 Stunden auf 120° C. erwärmt gewesen und dann noch über freier Gasflamme im Reagircylinder mässig erhitzt worden war, nach dem Lösen in Säure noch sehr starke Wasserstoffhyperoxydreaktion gab und diese erst bei stärkerem und längerem Glühen verlor. Andere Portionen ergaben selbst nachdem sie wiederholt abwechselndem, mehrstündigem Erhitzen auf 110° C. und darauffolgendem Verreiben und Auslaugen mit Wasser unterworfen worden waren, bei der Titrirung

[1]) Ann. Chem. Pharm. Bd. 193, 241 ff.

mit Kaliumpermanganat[1]) noch Sauerstoffgehalte, welche 17, resp. 18 pCt. des hypothetischen ZnO_2 entsprechen würden.

Dass aber wirklich höhere Oxydationsstufen des Zinks vorliegen, wird durch das Ergebniss einiger quantitativer Analysen dargethan. Bei diesen Versuchen wurde von ganz reinem Zinkchlorid ausgegangen und unter möglichster Abkühlung gearbeitet. In den vollkommen ausgewaschenen Niederschlägen ermittelte ich die relativen Gehalte von Zink und peroxydischem Sauerstoff, theils in abgewogenen Portionen, theils noch einfacher dadurch, dass ich ungewogene Mengen der noch feuchten Substanz in kaltem Wasser gleichmässig suspendirte und dann in gleichgrossen Volumen dieser Flüssigkeit einerseits ZnO durch Eindampfen und vorsichtiges Glühen, andererseits den peroxydischen Sauerstoff (in der Folge mit »O_p« bezeichnet) durch Auflösen in verdünnter kalter Schwefelsäure und Chamäleontitration[1]) bestimmte.

Letztere, abgekürzte Methode besass bei aller wünschenswerthen, durch Controlversuche geprüften Genauigkeit den Vorzug sehr rascher Ausführung, was mit Rücksicht auf mögliche kleine Sauerstoffverluste durch freiwillige Zersetzung während der Analyse besonders von Werth war.

In der folgenden Tabelle sind zum besseren Vergleich in Horizontalcolumne I die gefundenen Verhältnisse von $ZnO : O_p$ auf Procentzahlen umgerechnet, wodurch die nahe Uebereinstimmung der Analysen ersichtlich wird, während in Reihe II und III die atomistischen Verhältnisse zur Anschauung gebracht sind.

	Procentverhältniss	Analyse I. Nach Methode A und etwa 1 stündigem Stehen der Mischung	Analyse II. Wie Analyse I., aber nach 24stündigem Stehen	Analyse III. Nach Methode B und 2tägigem Stehen
I.	ZnO	89.76	89.48	88.30
	O_p	10.24	10.52	11.70
		100.00	100.00	100.00
II.	Hieraus Berechnet: Atomgewichtsverhältniss von $ZnO : O_p$ oder von O in $ZnO : O_p$	1 : 0.58	1 : 0.60	1 : 0.67
III.	Hieraus die Formeln:	$Zn_2O_{3.16}$ oder Zn_5O_8	$Zn_2O_{3.20}$ oder Zn_5O_8	$Zn_2O_{3.34}$ oder Zn_3O_5

[1]) Vergl. Schöne, Fresen. Zeitschrift für anal. Chemie XVIII, 133 und Traube, diese Berichte XV, 672.

Aus Horizontalreihe II wird zugleich ersichtlich, dass der Sauerstoffgehalt des Zinkmonoxyds = 1 gesetzt — der Gehalt an peroxydischem Sauerstoff ganz merklich den Werth 0.5 übersteigt. Die oben zitirte Thénard'sche Angabe, dass der Gehalt an peroxydischem Sauerstoff »ein wenig mehr als die Hälfte von der im Zinnkoxyd enthaltenen« betrage, erhält somit hierdurch eine vollkommene Bestätigung. Horizontalreihe III zeigt, dass der Gesammtsauerstoffgehalt ein erheblich grösserer ist, als der einfachen Formel Zn_2O_3 entsprechen würde, in Analyse III lässt er sich sogar auf die Formel Zn_3O_5 bringen, welche etwa in der Mitte zwischen Zn_2O_3 und ZnO_2 steht; letzteres, das Dioxyd, würde 83.5 pCt. ZnO und 16.5 pCt. O_p verlangen.

Bei den bisherigen Darstellungsmethoden scheint durch die Gegenwart des Oxydhydrats, welches entweder (nach Methode B) schon von vornherein vorhanden ist, oder (nach Methode A) sich gleichzeitig niederschlagen kann, bedingt zu sein, dass nur Gemische von Oxyd und Peroxyd oder Oxydationszwischenstufen erhalten werden. Um daher diese Mitwirkung eines Oxydhydratniederschlages zu umgehen, wurde noch eine grosse Reihe vielfach variirter Versuche darauf gerichtet, aus ammoniakalischen, respective salmiakalischen Zinklösungen die Abscheidung eines Peroxyds zu erhalten. Allein sobald nur hierbei die Abscheidung von Oxydhydrat sorgfältig genug verhindert war, konnte auch niemals Peroxydabscheidung erhalten werden, weder direkt, noch auf Alkoholzusatz, noch beim Eindunsten im Vacuum.

Hiernach muss es scheinen als ob die Bildung des Zinkperoxyds als eines secundären Produktes an die des Monoxyds gebunden und somit auch der Vorgang bei Methode A als secundärer Process auf den der Methode B zurückzuführen sei. Schliesslich ist noch zu erwähnen, dass die Versuche, nach Analogie der entsprechenden Darstellungen bei den alkalischen Erden auf trockenem Wege eine Peroxydbildung beim Zink zu erhalten, ebenfalls ein negatives Ergebniss hatten.

Die beim Zink gewonnenen Resultate liessen bei dem nahe verwandten Cadmium ein ähnliches Verhalten erwarten.

In der That wurden hier auch fast bis ins Einzelne dieselben Verhältnisse gefunden; nur mussten noch besondere Vorsichtsmaassregeln beobachtet werden mit Rücksicht auf die Eigenthümlichkeiten des Cadmiums, aus seinen ammoniakalischen Lösungen schon bei Verdünnung mit Wasser Oxydhydrat abzuscheiden und in dem aus Salzlösungen gefällten Oxydhydrat noch Säuren zurückzuhalten.

Auch hier wurde in einer Reihe qualitativer Versuche die grosse Beständigkeit des erhaltenen Peroxyds gegen Wasser und Wärme constatirt, — beispielsweise enthielt ein 15 Stunden lang auf 110° C. erwärmtes Präparat noch einen Gehalt an O_p, welches 19 pCt. CdO_2 entsprechen würde — und die quantitativen Analysen führten zu fast denselben Zahlen, wie beim Zink. Fünf nach der obenbeschriebenen Suspendirmethode angestellte Analysen, wobei die Wasserstoffhyperoxydeinwirkung jeweilen über Nacht gedauert hatte, ergaben die folgenden Verhältnisse:

	Procentverhältniss	Analyse I.	Analyse II.	Analyse III.	Analyse IV.	Analyse V.
I.	CdO . . .	93.1	92.3	92.9	91.3	92.04
	O_p	6.9	7.7	7.1	8.7	7.96
		100.0	100.0	100.0	100.0	100.00
II.	Atomgewichtsverhältniss von $O_{in\,CdO} : O_p$	1 : 0.59	1 : 0.66	1 : 0.60	1 : 0.76	1 : 0.68
III.	Formeln:	Cd_5O_8	Cd_3O_5	Cd_5O_8	Cd_4O_7	Cd_3O_5

Bei den Analysen 1—3 (nach Methode B angestellt), war es aufgefallen, dass das schneeweisse, vollkommen blei-, eisen- und manganfreie Oxydhydrat in Folge der Hyperoxydation einen hellbräunlichen Ton angenommen hatte.

Aus der vorstehenden Tabelle wird die Uebereinstimmung ersichtlich, welche die für das Cadmium gefundenen Zahlenverhältnisse sowohl unter sich wie mit den oben für das Zink ermittelten zeigen. Der Sauerstoffgehalt ist beim Cadmium durchschnittlich noch etwas höher wie beim Zink; in einem Falle wurde sogar die Formel Cd_4O_7 erreicht, welche dem hypothetischen CdO_2 (mit 88.9 pCt. CdO und 11.1 pCt. O_p) ziemlich nahe kommt.

Auch hier ergaben jedoch die Versuche, mit ammoniakalischen oder salmiakalischen Lösungen, dass, wie beim Zink, nur dann eine Peroxydabscheidung erhalten werden kann, wenn Monoxyd entweder schon vorgebildet oder Gelegenheit zu dessen gleichzeitiger Abscheidung gegeben war.

Was die beiden anderen Metalle der Gruppe, das Magnesium und das Beryllium betrifft, so habe ich die Untersuchungen hierüber noch nicht abgeschlossen. Bei ersterem scheint zwar ebenfalls eine

Hyperoxydation durch Wasserstoffhyperoxyd einzutreten, aber schwieriger und in schwächerem Grade, wie unter denselben Verhältnissen bei Zink und Cadmium, und es konnten bis jetzt erst Präparate erhalten werden, worin das Verhältniss von $MgO : O_p = 93 : 7$ betrug, was einem Atomgewichtsverhältniss $Mg_5 O_6$ entspricht. Beim Beryll war bis jetzt noch gar keine Peroxydbildung zu erreichen, so dass es in dieser Beziehung mehr der Thonerde als den alkalischen Erden nahe zu stehen scheint.

Im Anschlusse an die obigen Analysen der Zink- und Cadmiumverbindungen schien es von Interesse, mit jenen Resultaten auch das Sauerstoffverhältniss in den ebenfalls auf nassem Wege mittelst Wasserstoffperoxyd dargestellten Niederschlägen von Manganperoxyd zu vergleichen. Das überraschende Ergebniss einiger hierauf gerichteter Versuche, bei welchen das Manganperoxyd, entsprechend der obigen Methode A, durch Ausfällung eines Gemisches von reinem Mangansulfat und Wasserstoffperoxydlösung mit Ammoniak dargestellt wurde, war, dass auch hier nicht der volle Sauerstoffgehalt des Dioxyds, sondern ein erheblich niedrigerer gefunden wurde, welcher dem bei den entsprechenden Zink- und Cadmiumverbindungen ermittelten fast genau gleich kam, ja sogar noch etwas darunter lag.

Das Verhältniss von MnO und dem jodometrisch bestimmten Peroxydsauerstoff ergab nämlich in drei Versuchen folgende Werthe:

	Procentverhältniss	Analyse I.	Analyse II.	Analyse III.
I.	MnO	89.5	89.8	88.0
	O_p	10.5	10.2	12.0
		100.0	100.0	100.0
II.	Atomgewichtsverhältniss von O in MnO : O_p	1 : 0.52	1 : 0.50	1 : 0.60
III.	Formeln	$Mn_9 O_3$	$Mn_2 O_3$	$Mn_5 O_8$

Diese auffallende Uebereinstimmung eines Metalles, welches doch bei anderen Darstellungsweisen ein ausgesprochenes Dioxyd bildet, dürfte für die Existenzfrage der Zink- und Cadmiumperoxyde von wesentlicher Bedeutung sein.

Jedenfalls kann hiernach das bisherige Nichterhalten der reinen Dioxyde des Zink und des Cadmium — vielleicht auch des Magnesium — durchaus nicht gegen die Existenz derselben sprechen. Es liegt vielmehr nahe, die für die Sauerstoff-Zwischenstufen des Blei und des Mangan geltende Auffassung, wonach in den auf anderen Wegen er-

haltenen Combinationen wie Pb_3O_4, Mn_3O_4, Pb_2O_3, Mn_2O_3, Mn_4O_7 u. dgl., sowie auch in den neuerdings im Weldonschlamm constatirten Manganverbindungen ganz allgemein die Dioxyde PbO_2, resp. MnO_2 als nähere Bestandtheile angenommen werden, auch auf die höheren Sauerstoffverbindungen des Zink und des Cadmium zu übertragen und diese letzteren somit als Gemische des Monoxyds mit einem Dioxyd zu betrachten. Ja, die Constanz der Analysenzahlen lässt sogar vermuthen, dass nicht nur blosse Gemische, sondern binäre Verbindungen des Monoxyds mit dem Dioxyd vorliegen; denn sieht man vom Hydratwasser ab und berücksichtigt blos das Verhältniss von Metall und Sauerstoff, so würden sich aus den obigen Analysen folgende schematische Combinationen ergeben:

1) $2MeO + 3MeO_2$ für die Analysen No. 1 und 2 bei Zink, 1 und 3 bei Cadmium und 3 bei Mangan,
2) $MeO_2 + 2MeO_2$ für 3 bei Zink und 2 und 5 bei Cadmium,
3) $MeO + 3MeO_2$ für Analyse 4, bei Cadmium.

Lässt man aber auch diese nähere Constitution noch dahingestellt und enthält man sich der Formeln für die vielleicht noch unreinen Verbindungen, so darf, bis zur schärferen Feststellung dieser Verhältnisse, Eines doch jetzt schon als ein gültiger Beweisgrund für die Existenz von Dioxyden des Zink und des Cadmium betrachtet werden, nämlich die charakteristische Eigenschaft der betreffenden Verbindungen, mit verdünnten Säuren wieder Wasserhyperoxyd und das betreffende Salz zu bilden, wonach sich dieselben in die Kategorie der sogenannten Antozonide stellen. Bis zur Auffindung gegentheiliger Beweise hat es somit die grösste Wahrscheinlichkeit für sich, dass man es mit wirklichen, den Peroxyden der alkalischen Erden entsprechenden Dioxyden zu thun hat, welche in den untersuchten Verbindungen als nähere und Hauptbestandtheile enthalten sind.

Die Thénard'schen Peroxyde des Kupfers und Nickels beabsichtige ich einer ähnlichen Revision zu unterziehen und in einer späteren Abhandlung darüber zu berichten.

Karlsruhe. Chem. techn. Laboratorium des Polytechnikums, im August 1884.

---

507. R. Schüpphaus: Ueber die Einwirkung von Chlor auf siedendes Benzol.

(Eingegangen am 30. Sept.; mitgetheilt in der Sitzung von Herrn A. Pinner.)

Im Februar dieses Jahres erschien in den Comptes rendus 98, 436 eine Abhandlung des Herrn Meunier: Sur un composé nouveau prenant naissance dans la préparation de l'hexachlorure de benzine. Eine Veröffentlichung meiner vor zwei Jahren über denselben Gegenstand gemachten Beobachtungen hatte ich auf Wunsch des Herrn Professor Hübner verschoben, bis ich sie zu vervollständigen in der Lage war, woran mich damals neu in Angriff genommene Untersuchungen hinderten. Ich war gerade im Begriff, den Gegenstand wieder aufzunehmen, als Herr Meunier seine Arbeit veröffentlichte. Jedoch erschien eine Beschreibung der krystallographischen und optischen Eigenschaften der von mir dargestellten mit denen des Herrn Meunier identischen Krystalle in den »Krystallographische Untersuchung einiger organischen Verbindungen«[1]) des Herrn Dr. Hermann Söffing, dem ich sie zu diesem Zwecke zur Verfügung gestellt hatte. Ich glaube, dass eine Veröffentlichung meines allerdings lückenhaften Materials durch die des Herrn Meunier nicht überflüssig gemacht ist. An einer früheren Mittheilung wurde ich durch weite Reisen behindert.

Gelegentlich der Darstellung eines Präparates von Hexachlorbenzol aus Theerbenzol entdeckte Prof. Hübner unter den Krystallabscheidungen — als Lösungsmittel war Benzol benutzt — neben grossen Tafeln des Hexachlorbenzols kleine, anscheinend reguläre Oktaëder in diese Tafeln eingebettet. Er gab mir den interessanten Fall zur Untersuchung. Durch Auslesen mit Hülfe von Loupe und Pincette isolirte ich einen Theil der grösseren Exemplare und krystallisirte sie aus Benzol um. Ich erhielt nun grössere Oktaëder. Bei 290° C. im Diphenylaminbade waren sie noch nicht geschmolzen, hatten auch nicht die geringste Veränderung erlitten, während die Tafeln bei 157° C. schmolzen und alle Eigenschaften des Hexachlorbenzols zeigten. Zur Isolirung der zum Auslesen zu winzigen Kryställchen verfuhr ich folgendermaassen: Da die Oktaëder sich als ziemlich schwer löslich in Alkohol erwiesen, so krystallisirte ich die fein zerriebene Masse zweimal aus siedendem Alkohol und dann aus Benzol um. Die Oktaëder hatten sich nun deutlich erkennbar ausgeschieden und konnten mit Leichtigkeit, besonders da sie den Farbstoff der Lösung an sich gezogen hatten und in ihrer hellbraunen Farbe gegen die weissen Tafeln stark abstachen, ausgelesen werden.

---

[1]) Göttingen 1883, Inaugural-Dissertation.

Druck mit dem Finger genügte, um sie aus ihrer Umhüllung zu befreien. Ihre braune Farbe ging bei wiederholtem Umkrystallisiren verloren.

Damals erschienen die ersten Mittheilungen von V. Meyer über den Unterschied zwischen Benzol aus Benzoësäure und dem aus Theer. Um dem Einwurf zu begegnen, dass meine neue Verbindung möglicherweise ihre Entstehung einer Verunreinigung des zu ihrer Darstellung benutzten Benzols verdanke, unterwarf ich ausgefrorenes Benzol des Handels einem von Lunge in der Chemikerzeitung empfohlenen Reinigungsverfahren durch Ausschütteln mit concentrirter Schwefelsäure. Das Produkt wurde sorgfältigst fraktionirt und abermals in einer Kältemischung zum Erstarren gebracht. Das so gereinigte Benzol brachte ich in einen geräumigen, mit einem schräg ansteigenden Kühler verbundenen Kolben und leitete mehrere Tage lang trockenes Chlor ein. An den Kühler schlossen sich durch eine lange, weite Glasröhre ein Condensationskolben und an diesen eine Ableitungsröhre für das Chlor. Während des Einleitens von Chlor wurde der Kolben auf dem Wasserbade erhitzt. Wiederum erhielt ich die Oktaëder und zwar machte ich die Beobachtung, dass dieselben fast ausschliesslich in der in dem Kühler und den angrenzenden Theilen condensirten Krystallmasse aufzufinden waren. Dieser Umstand, sowie das Resultat meiner Analysen brachten mich auf die Vermuthung, dass die Reaktion im Sinne der Gleichung:

$$2\,C_6H_6Cl_6 + Cl_2 = C_{12}H_{10}Cl_{12} + 2\,HCl$$

verlaufen sei, eine Meinung, in der mich der hohe Schmelzpunkt der Substanz nur bestärkte. Ich fasste die Verbindung als ein dem Hexachlorbenzol analoges addirtes Diphenyl auf; auch ist sie in der erwähnten Abhandlung des Hrn. Dr. Söffing als Diphenyldodekachlorid aufgeführt. Ueber die Mengenverhältnisse, in denen die beiden Substanzen neben einander entstehen, ist es ein Leichtes Kenntniss zu gewinnen, nachdem Hr. Meunier uns mit seiner schönen Trennungsmethode — 25—30-stündiges Erhitzen mit einer alkoholischen Cyankaliumlösung auf dem Wasserbade — beschenkt hat. Ich gewann den Eindruck, als ob die neue Verbindung gar nicht in so sehr untergeordneter Weise entstehe. Nur der Kleinheit der Krystalle ist es zuzuschreiben, dass sie früheren Forschern entgehen konnten. Durch meine Untersuchungen ist gleichzeitig der Beweis geliefert, dass die neue Verbindung wirklich in diesem Process entsteht, während einigermassen skeptische Gemüther nach der Meunier'schen Veröffentlichung den Grund ihrer Bildungsweise in der Destillation finden konnten, der Genannter das Reaktionsprodukt unterwirft. Auch hat Hr. Meunier bei der Darstellung stärkere Erwärmung angewandt.

Die in vorbeschriebener Weise gewonnene Verbindung stellt aus Benzol krystallisirt diamantglänzende, meist farblose Krystalle dar,

von eigenthümlichem, Kampher nicht unähnlichem Geruche. Sie sind ziemlich leicht in Benzol, schwerer in Alkohol löslich. Ihr Habitus erinnert an den der Alaunkrystalle. Hr. Dr. Söffing macht die folgenden Angaben:

Krystallsystem: Regulär.

An Formen wurde beobachtet:

0 (111), ∞O∞ (001).

Die Ausbildungsweise der Krystalle ist eine doppelte, dieselben erscheinen tafelartig entweder nach einem Flächenpaar des Oktaëders oder des Würfels. Im ersteren Falle erscheint das Oktaëder entweder selbständig, oder zu ihm gesellt sich untergeordnet der Würfel. Die selbständigen Oktaëder sind äusserst verzerrt; die einzelnen Flächen erscheinen von sechs statt von drei Kanten begrenzt. Alle sind weingelb gefärbt und glänzen sehr stark, sind aber trotzdem zur Messung untauglich, da die Zahl der Reflexe auf den einzelnen Flächen eine sehr grosse ist. Diejenigen Krystalle, welche neben dem Oktaëder untergeordnet den Würfel zeigen, sind sämmtlich farblos und zeigen einen concentrisch-schalenförmigen Aufbau, der sich auf der vorwaltenden Oktaëderfläche als Sechstheilung zu erkennen giebt. — Die tafelartig nach einem Flächenpaar des Würfels gebildeten Krystalle zeigen neben den Würfelflächen untergeordnet die des Oktaëders; sie geben zur genauen Messung wohlgeeignete Bilder.«

Ihre Analogie mit Alaun erstreckt sich auch auf ihr optisches Verhalten. Sie sind, entgegen den Angaben des Hrn. Meunier, dass sie isophan seien, in ausgezeichneter Weise doppelbrechend. Im Verfolg seiner Beobachtungen sagt Hr. Dr. Söffing: »Der Einfluss der Begrenzungselemente kann nicht deutlicher sein, als ihn die Beobachtungen an diesem Körper ergeben«. Betreffs der weiteren interessanten Details muss ich auf die Originalabhandlung verweisen.

Den Schmelzpunkt giebt Hr. Meunier gegen 300° C. an. Ich hatte nur constatirt, dass sie bei 290° C. noch nicht geschmolzen waren. Während der Verbrennungsanalyse bemerkte ich eine plötzliche Verflüchtigung der Krystalle und ein Wiederansetzen an kühleren Stellen des Rohres. Grosse Vorsicht ist daher geboten.

Die Krystalle sind spröde. Beim Zerreiben werden sie elektrisch und das Pulver ist kaum aus der Reibschale zu entfernen, wie ich gelegentlich einer Analyse bemerkte. Es ist daher zweckmässig, die Krystalle unter reinem, zuvor auf einen Rückstand geprüftem Benzol zu einem gröberen Pulver zu zerdrücken und das Benzol zu verdampfen.

Zwei Chlorbestimmungen, die erste nach Carius' Methode, die zweite durch Glühen mit reinem Aetzkalk ausgeführt und eine Ele-

mentaranalyse mit Bleichromat im einseitig geschlossenen Rohre ergaben:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{12}H_{10}Cl_{12}$ I.	Berechnet für $C_6H_6Cl_6$ II.	
Cl	73.40	73.51	73.45	73.19	pCt.
C	24.91	—	24.83	24.74	»
H	2.20	—	1.72	2.06	»

Eine sehr wünschenswerth gewesene Wiederholung der Elementaranalyse im beiderseits offenen Rohre behufs einer zuverlässigen Bestimmung des Wasserstoffs war mir leider aus Mangel an Substanz — die optische Untersuchung hatte einen grossen Theil verschlungen — nicht möglich. Hr. Meunier erhielt die folgenden Werthe:

	I.	II.	
Cl	72.76	73.31	pCt.
C	24.00	24.72	»
H	2.55	2.55	»

Die unter II aufgeführte Analyse spricht nicht allzusehr für die von ihm angenommene Formel $(C_6H_6Cl_6)_n$. Eine Reihe von Thatsachen, die er vor ihrer Veröffentlichung zu vervollständigen gedenkt, drängen ihn zur Annahme dieser Formel. Bis heute hat Hr. Meunier nichts weiter über den Gegenstand veröffentlicht, als einige Dampfdichtebestimmungen in der Abhandlung der Comptes rendus vom 19. Mai: Sur la détermination des densités de vapeur par déplacement gazeux sous pression réduite et variable. Für die in Frage kommende Verbindung fand er im Dampf des Amylbenzoats (260° C.) D = 9.365 und 9.207, während ihm das bei 157° C. schmelzende und bei 288° C. (nach Meunier) siedende Hexachlorbenzol 10.139 im Naphtalindampf liefert. Die Formel $C_6H_6Cl_6$ verlangt D = 10.03. Es wäre voreilig, aus diesen Bestimmungen bestimmte Schlüsse ziehen zu wollen, da auf jeden Fall eine Zersetzung vorliegt. Ueberhaupt ist die Bestimmung der Dampfdichte, wie ich aus Erfahrung sehr wohl weiss, nicht immer eine so einfache Manipulation. Wie Eingangs erwähnt, hatte ich beabsichtigt, meine Untersuchungen über diesen äusserst interessanten Körper wieder aufzunehmen. Mein Plan war, Hexachlorbenzol in einem indifferenten Lösungsmittel der Einwirkung von Chlor unter möglichst denselben Bedingungen zu unterwerfen, unter denen ich die Verbindung erhalten hatte. Dazu bot sich als geeignetes Medium der Tetrachlorkohlenstoff dar. Derselbe hat nahezu den Siedepunkt des Benzols und ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für Hexachlorbenzol. Ferner beabsichtigte ich die Einwirkung bei Gegenwart

von Chloraluminium zu studiren, sowie die Umsetzungen mit trockenem Silberacetat und mit metallischem Natrium in absolut ätherischer Lösung. Besonders von letzterer Reaktion erwartete ich eine Aufklärung über die Constitution. Auf jeden Fall dürfen wir dem Verfolg und den endgültigen Resultaten der Arbeit des Hrn. Meunier mit Interesse entgegensehen.

Anhangsweise möchte ich noch eine kleine Notiz geben. Im Besitze des Hrn. Privatdocenten Dr. Jannasch zu Göttingen befindet sich eine Probe einer Substanz, die als Nebenprodukt bei der technischen Darstellung des Benzalchlorids in einer Göttinger Fabrik erhalten wurde. Dieselbe stellt fast farblose, stark glänzende Oktaëder mit gewölbten Flächen dar vom Schmelzpunkt 162—163° C. Da ich zuerst eine Analogie mit dem von mir untersuchten Körper vermuthete, so nahm ich zwei Chlorbestimmungen dieser Verbindung vor. Die erste ist durch Glühen mit Aetzkalk, die zweite nach Carius' Methode mit einer sehr kleinen Substanzmenge ausgeführt. Ich erhielt auf ein digechlortes Toluol stimmende Resultate.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_7H_6Cl_2$
Cl	44.3	43.7	44.1 pCt.

Eine von Hrn. Pickel im Göttinger Universitätslaboratorium ausgeführte Verbrennung gab damit stimmende Zahlen. Durch Oxydation wäre mit Leichtigkeit nachzuweisen, ob hier in der That ein Dichlortoluol vorliegt und welche Stellung die Chloratome einnehmen, von denen möglicherweise eines der Seitenkette angehört. Es dürfte wohl der Mühe lohnen, die Wiederherstellung dieser Substanz zu versuchen und ihre Eigenschaften eingehend zu studiren. Man wird zugeben müssen, dass eine eingehende Untersuchung der Halogenderivate in der aromatischen Reihe aller Wahrscheinlichkeit nach mannigfache Bereicherung unseres Wissens bringen wird. Leider ist es mir zur Zeit durch Berufsgeschäfte unmöglich gemacht, auf diesem Felde zu arbeiten.

Philadelphia, Pa., U. S. A., im August 1884.

508. F. Beilstein und E. Wiegand: Ueber Angelikasäure und Tiglinsäure.

(Eingegangen am 30. September; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der Hoffnung, Aufschlüsse zu erhalten über die Ursache der Isomerie von Angelikasäure und Tiglinsäure, unterwarfen wir diese beiden Säuren der Oxydation durch Kaliumpermanganatlösung. Es war zu erwarten, dass in diesem Falle die Einwirkung des Oxydationsmittels eine gemässigtere sein würde, als z. B. beim Schmelzen jener Säuren mit Kali. Dazu kommt noch, dass in letzterem Falle, ausser der Oxydation, noch eine Reduktion (Anlagerung von Wasserstoff) vor sich geht. Das Zerfallen der Angelikasäure, beim Schmelzen mit Kali in Essigsäure und Propionsäure, nach der Gleichung:

$$C_5H_8O_2 + O_2 + H_2 = C_2H_4O_2 + C_3H_6O_2$$

deutet unzweifelhaft an, dass neben einem Verbrauche von Sauerstoff, auch ein solcher von Wasserstoff erforderlich ist. Das Kaliumpermanganat sollte nun diese Nebenreaktion möglichst ausschliessen. Trotz der erhaltenen, nicht uninteressanten Resultate, haben wir aber das von uns gesteckte Ziel nicht erreicht, da Angelikasäure und Tiglinsäure sich gegen Kaliumpermanganat vollkommen gleich verhalten.

1. Darstellung von Angelikasäure und Tiglinsäure. Wir verseiften Römisch-Kamillenöl in der von Kopp (Liebig's Annalen 195, 81) angegebenen Weise, trennten aber die beiden Säuren nicht nach der umständlichen Methode von Pagenstecher (Liebig's Annalen 195, 108), sondern liessen das rohe, nicht fraktionirte, flüssige Säuregemisch einige Zeit bei 0 bis + 5° stehen, hierdurch schied sich fast reine Angelikasäure aus, die abgesaugt wurde. Das Filtrat gab bei weiterem Stehen eine neue Menge Angelikasäure und durch Einstellen des Filtrates von dieser Säure in ein Kältegemisch konnte noch mehr davon gewonnen werden. Nun erst wurden alle flüssigen Säureantheile fraktionnirt. Aus den über 190° überdestillirten Antheilen schied sich, in der Kälte, Tiglinsäure aus. Die niedriger siedenden Antheile gaben beim Abkühlen und Einwerfen von Angelikasäurekrystallen weitere Mengen Angelikasäure. Jede der erhaltenen Säuren wurde dann für sich weiter gereinigt.

2. Aethylester. a) Angelikasäure-Aethylester, $C_7H_{12}O_2 = C_5H_7O_2 . C_2H_5$. Wurde durch Behandeln der Säure mit Alkohol und Schwefelsäure dargestellt. Aromatisch riechende Flüssigkeit. Sdp. 141.5° (im Durchschnitt). Spec. Gewicht = 0.9347 bei 0°.

	Berechnet	Gefunden
C	65.62	65.39 pCt.
H	9.38	9.58 »

b) Tiglinsäure-Aethylester, $C_5H_7O_2 . C_2H_5$. Flüssigkeit. Sdp. 152° (im Durchschnitt). Spec. Gewicht = 0.9425 bei 0°.

	Berechnet	Gefunden
C	65.62	65.65 pCt.
H	9.38	9.75 »

3. Oxydation der Angelikasäure. Wir verwendeten eine wässerige Lösung von 6—8 g angelikasaurem Kalium oder Calcium im Liter. Die Chamäleonlösung enthielt 4 pCt. Kaliumpermanganat. Von derselben wurde so lange zugesetzt, bis eine bleibende Röthung der Flüssigkeit eintrat. Dazu waren 2—2½ Atome Sauerstoff erforderlich. Die Oxydation wurde in der Kälte vorgenommen und verlief lebhaft und unter Erwärmung. Beim Destilliren der alkalischen Lösung erhielten wir Acetaldehyd. Der Retortenrückstand hielt Essigsäure und eine sehr kleine Menge einer mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen Säure, deren Baryum- und Kaliumsalz amorph und sehr leicht löslich in Wasser waren.

Den Aldehyd erkannten wir an seinen gewöhnlichen Eigenschaften. Wir führten ihn übrigens durch angesäuerte Chamäleonlösung in Essigsäure über, und analysirten das mit dieser Säure bereitete Baryumsalz. (Gefunden im getrockneten Baryumsalze: 53.74 pCt. Baryum; Berechnet 53.72 pCt.). Auch die in der alkalischen Lösung des Rohproduktes befindliche Essigsäure haben wir in bekannte Salze übergeführt und analysirt.

Unter Berücksichtigung der verbrauchten Menge Kaliumpermanganat ergiebt sich folgende Gleichung für die beobachtete Reaktion:

$$C_5H_8O_2 + O_2 = 2C_2H_4O + CO_2.$$

4. Oxydation der Tiglinsäure. Die Oxydation wurde ebenso ausgeführt wie bei der Angelikasäure und führte zum gleichen Resultate. Auch hier erhielten wir Aldehyd und Essigsäure. Die aus dem Aldehyd erhaltene Essigsäure wurde an Baryt gebunden.

	Berechnet	Gefunden im Baryumsalz
H_2O	6.59	6.51 pCt.
Ba	53.72	53.79 »

Aus der rationellen Formel der Tiglinsäure lässt sich die Bildung von Acetaldehyd leicht ableiten.

$$\begin{array}{l} CH_3 . CH \quad C < \begin{matrix} CH_3 \\ CO_2H \end{matrix} = CH_3 . CHO \\ \quad\;\; O \;\vdots\; O \end{array}$$

$$+ CH_3 . CO . CO_2H \; (= CH_3 . CHO + CO_2).$$

Der Angriff des Sauerstoffes erfolgt an der Stelle der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome. Es bildet sich also einerseits Aldehyd, andererseits sollte man das Auftreten von Brenztraubensäure erwarten. Es resultiren aber nur die Spaltungsprodukte dieser Säure:

Kohlensäure und Aldehyd. Wir zeigten vor einiger Zeit [1]), dass Brenztraubensäure, in der That, in diese beiden Produkte zerlegt werden kann. Ausserdem weiss man aus unseren Versuchen, dass Brenztraubensäure leicht zu Kohlensäure und Essigsäure oxydirt werden kann.

Dies analoge Verhalten der Angelikasäure gegen Kaliumpermanganat deutet darauf hin, dass diese Säure eine ähnliche Constitution haben muss als Tiglinsäure. Bekanntlich verhalten sich diese beiden Säuren in vielen Reaktionen völlig gleich, z. B. in dem Verhalten gegen Brom, Bromwasserstoff und Kali. Es ist sehr bemerkenswerth, dass auch die von uns untersuchte Reaktion, welche in der Kälte und in verdünnten Lösungen vorgenommen wurde, also unter Umständen, welche eine Umlagerung der einen Säure (Angelikasäure) in die andere fast auszuschliessen scheinen, doch zu keinerlei Resultat geführt hat.

St. Petersburg, Technologisches Institut.

509. A. Reychler: Zur Geschichte der Silberammoniakverbindungen.

(Eingegangen am 30. Sept.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

I. Ammoniakalische Silbersalze organischer Säuren.

Den zwei schon bekannten Verbindungen

a) Diammoniaksilberacetat [2]) und

b) Tetraammoniaksilberoxalat [3])

reihen sich folgende an.

c) Hexaammoniaksilbercitrat.

Das Silbercitrat absorbirt trockenes Ammoniakgas unter einer bis zur Bräunung [4]) der Substanz gehenden Wärmeentwickelung. Die Ammoniakaufnahme entspricht vier bis fünf Molekülen.

[1]) Diese Berichte XVII, 841.
[2]) Diese Berichte XVII, 41.
[3]) Souchay und Lenssen, Dict. de Wurtz.
[4]) Theilweise Zersetzung.

In wässerigem Ammoniak ist das Silbercitrat leicht löslich, und zwar sind auf 1 Mol. des neutralen Silbersalzes 6 Mol. Ammoniak erforderlich. Die so erhaltene Lösung riecht nicht nach Ammoniak.

$C_6H_5Ag_3O_7$	Ammoniaklösung, tetranormal, gebrauchte ccm	berechnete ccm (6 Mol.)
2.3935	6.9	6.94
5.4773	15.6	15.80
2.1285	6.25	6.17

Mit einer genügenden Menge Alkohol versetzt, scheidet diese Lösung einen dicken, zähen Syrup aus, welcher, mit Alkohol gewaschen und in Wasser gelöst, eine Flüssigkeit liefert, welche auf 3 At. Silber (1 Mol. Silbercitrat) 6 Mol. Ammoniak erhält.

Ag	NH_3	Verhältniss $Ag : NH_3$
2.6108	9.7922	108 : 32.8
1.4105	0.4063	108 : 31.1

d) Diammoniaksilberbenzoat.

Das Silberbenzoat absorbirt unter bedeutender Wärmeentwickelung trockenes Ammoniak bis zum Betrage von zwei Molekülen. Die Verbindung besitzt weisse Farbe und ist wasserlöslich.

$C_6H_5CO_2Ag$	Absorbirtes Ammoniak Gefunden	Berechnet (2 Mol.)
2.0471	0.3043	0.3039
2.9573	0.4403	0.4391

e) Diammoniaksilberpikrat.

Die Angabe von Carey-Lea[1]), nach welcher das Silberpikrat mit 2 Mol. Ammoniak eine gelbe, krystallinische, wenig wasserlösliche Verbindung bildet, habe ich bestätigt gefunden.

[1]) Chemical News 1861 und Rép. de Chimie pure 1861.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(NO_2)_3OAg, 2NH_3$
Ag	28.94	29.15 pCt.
NH_3	9.05	9.19 »

Monoammoniakammoniumpikrat. Die Kraft, welche das Ammoniak im Molekül des eben citirten Silbersalzes festhält, soll in einer oder zwei der substituirenden Nitrogruppen gesucht werden. Es erhellt dieses aus folgender Beobachtung: Bei niedriger Temperatur (unter 0°) kommt durch Einwirkung von Ammoniakgas auf Ammoniumpikrat die Verbindung: $C_6H_2(NO_2)_3ONH_4, NH_3$ zu Stande.

Ammoniumpikrat	Versuchsdauer	Absorbirtes Ammoniakgas Gefunden	Berechnet (1 Mol.)
4.2852	2 Stunden	0.2856	0.2961
2.5710	1 Stunde	0.1768	0.1776

Bei Sommertemperatur (etwa 26°) wird vom Ammoniumpikrat kaum eine Spur Ammoniak aufgenommen.

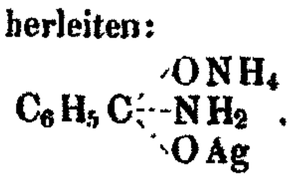
II. Theoretisches.

Die Constitution der von mir beschriebenen Substanzen erkläre ich in folgender Weise.

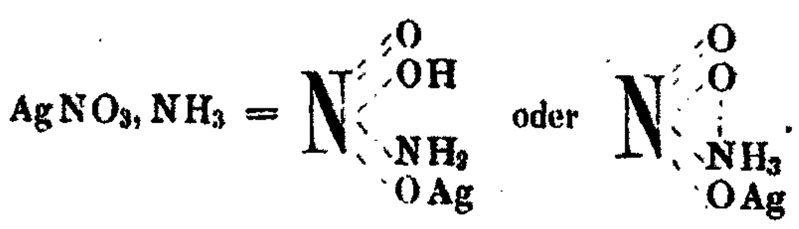
Die meisten Säuren und Salze sind wasserärmere Derivate sogenannter Orthoverbindungen:

$$S(OH)_6 - 2H_2O = H_2SO_4,$$
$$C(OH)_2(ONa)_2 - H_2O = Na_2CO_3,$$

und können als solche nicht nur Hydratwasser, sondern auch Ammoniak aufnehmen. In einzelnen Fällen ist der Mechanismus dieser Reaktion sehr wohl bekannt: ebenso wie aus $CO_2 + 2NH_3$ das Ammoniumcarbonat entsteht, lässt sich aus $C_6H_5CO_2Ag + 2NH_3$ das Diammoniaksilberbenzoat herleiten:



Für die Monoammoniakderivate sind zweierlei Formeln möglich:



Wenn es sich um Ammoniakverbindungen salpetrigsaurer oder salpetersaurer Salze handelt, ist die ammoniakanziehende Kraft offenbar in der Nitrogruppe zu suchen. Nur durch diese Annahme lässt sich das Zustandekommen eines Diammoniakammoniumnitrats [1]) oder eines Monoammoniakammoniumpikrats in unitären Formeln erklären.

Gegen die Silberammoniumtheorie habe ich schon früher Beweisgründe angeführt (Monoammoniaksilbernitrat- und -nitrit-Alkyljodide).

Eine ausführliche Behandlung des Gegenstandes erfolgt an anderer Stelle.

---

510. A. Hanssen: Beiträge zur Kenntniss des Brucins.

[Vorläufige Mittheilung.]

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

Beim Erhitzen des Brucins mit Salzsäure wurde unter Entwickelung von Chlormethyl ein in feinen, kaum gelblich gefärbten Nadeln krystallisirendes Spaltungsprodukt erhalten, welches bei 284° C. schmolz. Frisch gefällt löst es sich in Alkalien leicht und wurde durch Kohlensäure und vorsichtigen Zusatz anderer Säuren aus dieser Lösung wieder gefällt. Mit Eisenchlorid färben sich die Nadeln blauviolett, mit Kaliumbichromat und concentrirter Schwefelsäure blutroth. Salpetersäure rief eine braungelbe Färbung hervor.

Die Elementaranalyse ergab im Durchschnitt 69.63 pCt. Kohlenstoff und 6.73 pCt. Wasserstoff, während unter Annahme einer Monoxymethylgruppe im Brucin 69.47 pCt. Kohlenstoff und 6.31 pCt. Wasserstoff erforderlich sind.

Das Platinsalz bildete bronzeschillernde Blättchen, die unter dem Mikroskop als seesternförmige Kreuze erschienen. Das Goldsalz wurde in tief-orangerothen Nadeln erhalten.

Bei der Molekulargewichtsbestimmung wurden 16.77 pCt. Platin gefunden, während die Berechnung 16.60 pCt. verlangt.

Die Elementaranalyse ergab folgende Daten: 45.55 pCt. Kohlenstoff und 4.44 pCt. Wasserstoff. Berechnet wurden für die Monoxyverbindung: 45.15 pCt. Kohlenstoff und 4.27 pCt. Wasserstoff.

---

[1]) Raoult, Comptes rendus LXXVI, 1261. — Divers, Comptes rendus LXXVII, 788.

Um das Spaltungsprodukt wieder in Brucin bezw. Jodmethylbrucin überzuführen, wurde es mit Kaliumhydroxyd und Methyljodid behandelt. Das erhaltene Jodmethylbrucin, wie das direkt aus Brucin dargestellte, schmolzen bei 270° C., während Claus als Schmelzpunkt 290° C. angiebt.

Die Elementaranalyse ergab 53.88 pCt. Kohlenstoff und 5.71 pCt. Wasserstoff gegen 53.75 pCt. Kohlenstoff und 5.41 pCt. Wasserstoff der Theorie.

Nach diesen Resultaten ist wohl mit Recht anzunehmen, dass im Brucin nur eine *Monoxymethylgruppe* vorhanden ist.

Die weitere Untersuchung behalte ich mir vor.

Kiel, im August 1884. Neues chemisches Institut.

---

511. M. Nencki und N. Sieber: Untersuchungen über den Blutfarbstoff.

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

I.

Die Darstellung und Zusammensetzung der Häminkrystalle und des Hämatins.

Zu den complexesten organischen Verbindungen, deren Formel mit einiger Sicherheit festgestellt ist, gehören unzweifelhaft die Hämoglobine verschiedener Blutarten. So berechnet z. B. Hüfner die kleinste Formel des Hämoglobins aus Hundeblut gleich

$$C_{636}H_{1025}N_{164}FeS_3O_{189}.$$

Das Hämoglobin bildet auch den wesentlichsten Bestandtheil der rothen Blutzellen. Dieses Riesenmolekül ist nicht beständig. Alkohol, verdünnte Säuren oder Alkalien, Metallsalze u. s. w. zersetzen die Hämoglobine verschiedener Thierarten in bis jetzt nicht untersuchte Eiweisskörper und einen Farbstoff von verhältnissmässig einfacher Zusammensetzung, wie weiter unten gezeigt werden soll, das Hämin.

Obgleich nun das Hämin als Spaltungsprodukt der rothen Blutzellen den Chemikern schon seit langer Zeit bekannt und bereits von Mulder analysirt war, so datiren genauere Untersuchungen dieses Farbstoffes erst seit der Entdeckung L. Teichmann's, gegenwärtig Professor der Anatomie in Krakau, der im Jahre 1853, durch Er-

wärmen von Blut mit Kochsalz und Eisessig zuerst die Häminkrystalle erhielt. Eine Reihe von Untersuchungen dieser Krystalle hat ihren vorläufigen Abschluss in der Arbeit von Hoppe-Seyler gefunden, welcher für die Häminkrystalle die Formel $C_{68}H_{70}N_8Fe_2O_{10}2HCl$ und für das daraus gewonnene Hämatin die Formel $C_{68}H_{70}N_8Fe_2O_{10}$ aufstellte.

Gelegentlich unserer Versuche zur Isolirung des vor 2 Jahren von uns beschriebenen Harnfarbstoffs — des Uroroseïns — haben wir gesehen, wie vortrefflich sich der Amylalkohol zur Extraktion von Farbstoffen aus thierischen Flüssigkeiten und Geweben eignet. Schon damals konnten wir durch Ausschütteln des angesäuerten Harnes mit Amylalkohol die Gegenwart des Urobilins in jedem menschlichen Harne, sogar dem wasserhellen diabetischen, nachweisen. Seither haben wir bestätigen können, dass Urobilin, respective die Leukoverbindung desselben ein constanter Bestandtheil des Harnes von Pferden, Rindern, Hunden und Kaninchen ist.

Es lag nun der Gedanke nahe den Amylalkohol auch zur Extraktion des Hämins aus dem Blute anzuwenden; zumal die bisherigen Darstellungsmethoden der Teichmann'schen Krystalle im Grossen keineswegs gute Ausbeute und reines Produkt lieferten. Der Erfolg unserer Versuche war sehr lohnend. Nicht allein haben wir eine Darstellungsmethode der Häminkrystalle gefunden, die bei Weitem jeder andern vorzuziehen ist, sondern auch durch die Analysen der Häminkrystalle, sowie ihrer Spaltungsprodukte die wahre Zusammensetzung des Hämins und des Hämatins und ihre Beziehung zu dem Gallenfarbstoff aufgeklärt.

Unser Verfahren ist kurz folgendes: Frisches, defibrinirtes Blut wird mit Kochsalzlösung behufs Senkung der Blutkörperchen 24 bis 40 Stunden lang in flachen Schaalen stehen gelassen; sodann der Blutkörperchenbrei mit etwa dem doppelten Volumen 90procentigen Alkohols unter Umrühren vermischt, bis die Flüssigkeit zu einem dicken Coagulum erstarrt. Nach 24 Stunden wird filtrirt und das abgeschiedene Hämoglobin in dünnen Schichten auf Fliesspapier ausgebreitet. Es ist wichtig, dass das Blutpulver nicht zu sehr vertrocknet. Es genügt in der Regel 24stündiges Liegen, wobei das Blut bei 110° bis zu constantem Gewichte getrocknet, noch 60—65 pCt. am Gewichte verliert.

Das so getrocknete Blut wird im Porzellanmörser fein zerrieben und in Portionen von 400 g mit 1600 ccm reinen Amylalkohols im Kolben auf dem Sandbade zum Kochen erhitzt. Sobald die Flüssigkeit siedet, wird sie mit 25 ccm reiner Salzsäure, specifisches Gewicht 1.12 versetzt und noch etwa 10 Minuten im Sieden erhalten. Die Temperatur der Flüssigkeit übersteigt nicht 100°. Aus der heiss filtrirten Lösung krystallisirt beim Erkalten das salzsaure Hämin

meistentheils in dünnen, glitzernden, rhombischen Blättchen oder auch Prismen. Nach 24stündigem Stehen wird der Amylalkohol abgegossen und der krystallinische Bodensatz wird mit 90procentigem Aethylalkohol angerührt, auf ein Filter gebracht und sorgfältig mit Aether, Alkohol und Wasser ausgewaschen. Zum Schluss werden die Krystalle noch einmal in einem Becherglase mit absolutem Alkohol digerirt, der Alkohol decantirt und der abfiltrirte Bodensatz zunächst auf Fliesspapier, sodann über Schwefelsäure oder bei 105° bis zu constantem Gewichte getrocknet. Bei diesem Reinigungsverfahren geht namentlich durch das Waschen mit Alkohol ziemlich viel verloren. Man erhält immerhin aus 3 L Blut 1.5—3 g reiner Krystalle. Wir haben auf diese Weise aus Rinder-, Pferde-, Menschen- und Hundeblut Häminkrystalle dargestellt und analysirt. Da wir stets auf einmal, bei den leicht zugänglichen Blutarten 3—5 L auf einmal verarbeiteten und so 2—4 g reiner Krystalle erhielten, so konnten wir einen Theil der analysirten Krystalle durch Auflösen in verdünnter Natronlauge und Fällen des Filtrates mit Salzsäure in Hämatin verwandeln und dasselbe ebenfalls analysiren. Das abgeschiedene Hämatin wurde dann mit Wasser bis zum Verschwinden des Chlors, hierauf noch mit Alkohol ausgewaschen und bei 110° getrocknet. Auf diese Weise konnten wir die Aenderung in der Zusammensetzung der Häminkrystalle beim Uebergang in das Hämatin genau verfolgen und so haben wir sehr bald erkannt, dass die nach unserem Verfahren dargestellten Häminkrystalle in ihrem Molekül stets eine constante Menge Amylalkohol enthalten, welche weder durch noch so langes Auswaschen mit Alkohol und Aether, noch durch Trocknen über Schwefelsäure oder bei 110° sich entfernen lässt. Selbst als die Krystalle auf dem Wasserbade mit verdünnter Salzsäure digerirt wurden, änderten sie ihre Zusammensetzung nicht. Erst beim Auflösen in verdünnter Natronlauge wird daraus Amylalkohol abgespalten und kann durch Destilliren der alkalischen Flüssigkeit aus dem Destillate isolirt, respective darin nachgewiesen werden. Die Elementaranalysen der, sei es bei 100—110°, sei es nur über Schwefelsäure getrockneten Häminkrystalle ergaben folgende procentische Zusammensetzung:

		C	H	Cl	Fe	N	
I. Rinderblut	1)	62.73	5.69	5.29	8.95	8.99	pCt.
	2)	62.75	5.71	5.28	8.72	—	»
II. Pferdeblut	3)	62.81	5.86	5.38	8.61	9.13	»
	4)	62.90	5.98	5.30	8.96	—	»
III. Schweineblut	5)	62.72	5.72	—	—	—	»
IV. Menschenblut	6)	—	—	5.22	8.96	—	»

Die Elementaranalysen des aus den Häminkrystallen dargestellten Hämatins ergaben ferner folgende Zahlen:

		C	H	Fe	N
I. Rinderblut	1)	64.98	5.61	9.35	9.49 pCt.
II. Pferdeblut	2)	64.99	5.62	9.29	9.34 »
	3)	64.68	5.37	—	— »
III. Schweineblut	4)	65.04	5.53	9.29	— »
	5)	65.13	5.55	9.31	— »

Mit Rücksicht darauf, dass die Krystalle in ihrem Molekül Amylalkohol enthalten, entspricht die procentische Zusammensetzung der Formel: $(C_{32}H_{30}N_4FeO_3HCl)_4C_5H_{12}O$; welche verlangt: 63.09 pCt. C, 5.69 pCt. H, 5.59 pCt. Cl, 8.86 pCt. Fe und 8.86 pCt. N.

Die für das aus den Häminkrystallen dargestellte Hämatin erhaltenen Zahlen entsprechen der Formel: $C_{32}H_{32}N_4FeO_4$, welche verlangt: C 64.68 pCt., H 5.40 pCt., N und Fe 9.46 pCt.

Beim Auflösen der Häminkrystalle in Alkalien wird daher nicht allein Salzsäure und Amylalkohol abgespalten, sondern auch Wasser in das Molekül aufgenommen, entsprechend der Gleichung:

$$(C_{32}H_{30}N_4FeO_3HCl)_4C_5H_{12}O + (NaOH)_4 = (C_{32}H_{32}N_4FeO_4)_4 + C_5H_{12}O + (NaCl)_4.$$

Wir werden daher den Körper: $C_{32}H_{30}N_4FeO_3$, mit dem Namen Hämin bezeichnen. Die Teichmann'schen Krystalle sind die salzsaure Verbindung desselben. Durch Auflösen des Hämins in Alkalien wird das letztere in das Hämatin verwandelt, dessen Zusammensetzung = $C_{32}H_{32}N_4FeO_4$ ist.

Die Eigenschaften unseres Hämatins, sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure, Salpetersäure, Alkalien u. s. w. sind durchaus die gleichen, wie sie Hoppe-Seyler beschrieben hat. Auch die procentische Zusammensetzung weicht nur wenig von der von Hoppe-Seyler erhaltenen ab. In einer vor mehreren Jahren veröffentlichten Abhandlung bestätigt Cazeneuve[1]) auf Grund seiner Analysen die Hämatinformel von Hoppe-Seyler. Dem gegenüber wollen wir zunächst betonen, dass unser Hämatin stets durch Zersetzung reiner Häminkrystalle mittelst Alkalien bereitet wurde, was bei Cazeneuve nicht der Fall war. Cazeneuve hat ferner, die Beobachtung Hoppe-Seylers benutzend, wonach aus einer ammoniakalischen Hämatinlösung durch Chlorcalcium oder Chlorbarium die resp. Salze des Hämatins gefällt werden, das Barytsalz des Hämatins dargestellt. In diesem bei 130° getrockneten Salze fand Cazeneuve 8.73 pCt. Fe und 9.85 pCt. Ba.

---

[1]) Bull. soc. chim. T. 27, p. 86.

Die von Cazeneuve aufgestellte Formel $(C_{34}H_{34}N_4FeO_5)_2$ Ba verlangt 7.97 pCt. Fe und 9.75 pCt. Ba. Unsere Hämatinformel verlangt für das Barytsalz desselben = $(C_{32}H_{31}N_4FeO_4)_2$Ba 8.5 pCt. Fe und 10.38 pCt. Ba; stimmt also besser mit den von Cazeneuve erhaltenen Zahlen überein.

Je reiner die Häminkrystalle erhalten wurden, um so höher war ihr Chlor- und Eisengehalt. Thudichum leugnet überhaupt den Chlorgehalt der Häminkrystalle. Es ist Hoppe-Seyler nie gelungen, bei Anwendung von Eisessig und Kochsalz Krystalle zu erhalten, die die Eigenschaften des Hämins hätten und chlorfrei wären. In unseren Präparaten betrug der Chlorgehalt nicht unter 5 pCt.

Mulder fand in seinem Hämatin nur 6.64 pCt. Fe, Hoppe-Seyler 8.82 pCt. Fe, das Mittel aus unsern Bestimmungen ist 9.3 pCt. Fe. Auf Grund unserer Wahrnehmung, wonach das Hämin leicht, auch mit indifferenten Substanzen, wie Amylalkohol, Doppelverbindungen eingeht, halten wir es für wahrscheinlich, dass die Häminkrystalle je nach ihrer Darstellungsweise wechselnde Zusammensetzung haben können, indem sie mit dem betreffenden Lösungsmittel Doppelverbindungen eingehen.

Diese Thatsache ist auch desshalb von hohem Interesse, weil möglicherweise die verschiedenen Hämoglobine solche Doppelverbindungen des Hämins mit Eiweisskörpern sind.

II.

Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure, Zinn und Salzsäure und der Oxydationsmittel auf Hämin und Hämatin.

Concentrirte Schwefelsäure entzieht dem Hämatin das Eisen. Mulder und van Goudoever, die zuerst das eisenfreie Hämatin analysirten, fanden darin 70.18 pCt. C und 5.92 pCt. H. Nach Hoppe-Seyler wird beim Verreiben von Hämatin mit concentrirter Schwefelsäure in offenen Gefässen kein Gas entwickelt, wohl aber findet Sauerstoffabsorption statt. Das so erhaltene eisenfreie Produkt, von ihm Hämatoporphyrin genannt, enthielt nach Abzug von Asche und geringer Menge Schwefelsäure 68.42 pCt. C., 6.07 pCt. H, 9.58 pCt. N und 15.93 pCt. O. Aus diesen Zahlen berechnet Hoppe-Seyler für das Hämatoporphyrin die Formel: $C_{68}H_{74}N_8O_{12}$. Die auffallende Erscheinung, dass aus dem Hämatin, welches nach Hoppe-Seyler die Formel $C_{68}H_{70}N_8O_{10}Fe_2$ haben sollte, unter dem Einflusse von concentrirter Schwefelsäure eine wasserreichere Verbindung, nämlich $C_{68}H_{74}N_8O_{12}$ entstehe, sucht er durch folgende Gleichung zu erklären:

$$C_{68}H_{70}N_8O_{10}Fe_2 + 4(SO_4H_2) + O_2$$
$$= C_{68}H_{70}N_8O_{10}(SH_2O_4)_2 + 2(FeSO_4) + 2H_2O$$

und nimmt an, dass die Verbindung $C_{68}H_{70}N_8O_{10}(SH_2O_4)_2$ durch Einwirkung von Wasser im Ueberschusse zu $C_{68}H_{74}N_8O_{12}$ umgewandelt wird.

In Wirklichkeit beruht die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Hämatin auf einem ganz einfachen Vorgange. Nach unseren Analysen ist das Hämatoporphyrin nach der Formel: $C_{32}H_{32}N_4O_5$ zusammengesetzt und seine Bildung geschieht nach folgender Gleichung:

$$C_{32}H_{32}N_4O_4Fe + SO_4H_2 + O_2 = C_{32}H_{32}N_4O_5 + SO_4Fe + H_2O.$$

Aus Hämatin ist die Ausbeute an Hämatoporphyrin nicht gross. Beim Verreiben mit concentrirter Schwefelsäure bleibt ein Theil ungelöst, ein anderer wird in einen schwarzen, in Alkalien unlöslichen Farbstoff, von Hoppe-Seyler »Hämatolin« genannt, verwandelt. Viel besser werden dazu die reinen trocknen Krystalle des salzsauren Hämins verwendet. Beim Verreiben desselben mit concentrirter Schwefelsäure entweicht Salzsäure und es geht Alles in Lösung. Aus der durch Glaswolle filtrirten klaren Flüssigkeit fällt die Verbindung mit allen von Hoppe-Seyler beschriebenen Eigenschaften des Hämatoporphyrins aus. Sie enthält nur minimale Mengen von Eisen, offenbar von unzersetztem Hämin herrührend, dafür aber auch nur Spuren der verunreinigenden Sulfoverbindung. Das erhaltene Produkt wurde in verdünnter Natronlauge gelöst, filtrirt, aus dem Filtrate durch Salzsäure gefällt, mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen und zunächst auf Fliesspapier, sodann bei 110° getrocknet. Die Elementaranalysen des Produktes ergaben folgende Zahlen:

C	69.57	und	69.54 pCt.
H	6.20	und	6.13 »
N	9.67, 9.83	und	10.17 pCt.

Die Formel $C_{32}H_{32}N_4O_5$ verlangt: C 69.55, H 5.80, N 10.14, O 14.51 pCt.

Das Produkt, das durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Hämatin bei Luftausschluss entsteht — das Hämotolin — haben wir nicht näher untersucht. Der Körper ist weder in Säuren noch in Alkalien löslich und deshalb schwer zu reinigen. Sodann haben wir gesehen, dass schon bei geringer Temperaturerhöhung, wie Erwärmen des Hämatins mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade, schweflige Säure entweicht und eine partielle Verkohlung stattfindet.

Die Einwirkung reducirender Agentien auf Hämatin ist schon früher, namentlich von Hoppe-Seyler, untersucht worden. Dabei wurden auch verschiedene Produkte erhalten, allerdings kaum in reinem Zustande, und bei der Unkenntniss der wahren Zusammensetzung des Hämatins war eine Aufklärung über die dabei stattfindenden Reaktionen nicht zu erwarten.

Nach unseren vorläufigen Versuchen sind die Produkte, welche durch Reduktionsmittel aus Hämin entstehen, sehr zahlreich und mannigfaltig, und es scheint uns dies auch der richtigste Weg zu sein, um den allmählichen Abbau des Häminmoleküls zu bewerkstelligen. Allerdings sind dazu grössere Mengen des Farbstoffs nothwendig. Einen Theil des Hämins haben wir uns selbst bereitet, einen anderen hatte Hr. Martin Haeffner, Besitzer der Albuminfabrik in Berlin, die Freundlichkeit, nach unserer Vorschrift darzustellen.

Bis jetzt haben wir nur die Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Hämin genauer untersucht. Wir haben aber gleich hier gesehen, dass je nach der Concentration der Säure, Dauer der Einwirkung u. s. w. verschiedene Reduktionsprodukte entstehen. Relativ in grösster Menge und am leichtesten lässt sich hierbei auf folgende Weise eine Verbindung erhalten, die wir mit Rücksicht auf ihre Zusammensetzung mit dem Namen Hexahydrohämatoporphyrin bezeichnen wollen.

5 g der Häminkrystalle werden in einem Liter 90procentigen Alkohols gelöst, sodann Zinn und 100 ccm reine Salzsäure zugesetzt und etwa 4 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht. Jetzt wird die Flüssigkeit filtrirt, der Alkohol zur Hälfte abdestillirt und der Rest auf etwa ein Dritttheil auf dem Wasserbade bei gelinder Wärme eingedampft. Nach 5—10 Stunden scheidet sich aus der Lösung in homogenen, kugeligen, jedoch nicht deutlich krystallinischen Gebilden ein braunrother Farbstoff ab. Durch Wasserzusatz zu der Lösung kann noch mehr davon abgeschieden werden. Der Farbstoff löst sich nicht in Ammoniak und fixen Alkalien, sehr wenig in verdünnter Salzsäure, leicht dagegen in Alkohol mit braunrother Farbe. Zur weiteren Reinigung wurde die alkoholische Lösung des Farbstoffs mit verdünnter Salzsäure erwärmt, die Lösung mit Ammoniak übersättigt, auf dem Wasserbade verdunstet und der Rückstand von Neuem mit Alkohol aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Alkohols hinterblieb der Körper als ein amorphes, dunkles Pulver, mit einem Stich ins Grüne. Gut ausgewaschen hinterliess die Substanz, auf Platinblech verbrannt, eine minimale Menge Asche, aus Zinnoxyd bestehend, und nach dem Trocknen bei 110° ergab sie bei der Analyse folgende Zahlen, aschefrei berechnet:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Die Formel $C_{32}H_{38}N_4O_5$ verlangt
C	68.18	68.52	68.91 pCt.
H	6.91	7.14	6.81 »
N	9.90	—	10.03 »

Die Bildung des Hexahydrohämatoporphyrins aus den Häminkrystallen erfolgt unter gleichzeitiger Aufnahme von Wasser und Wasserstoff in das Molekül, gemäss der Gleichung:

$$C_{32}H_{30}N_4O_3FeHCl + 2H_2O + HCl + H_2 = C_{32}H_{38}N_4O_5 + FeCl_2.$$

Mit alkoholischer Kalilauge gekocht wird das Hexahydrohämatoporphyrin in ein in wässerigen Alkalien leicht lösliches Produkt verwandelt, das mit dem Urobilin grosse Aehnlichkeit hat. Wir sind mit dessen Untersuchung beschäftigt. Schon früher hat übrigens Hoppe-Seyler[1]) die Mittheilung gemacht, dass durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Hämatin ein Produkt mit allen Eigenschaften des Urobilins gebildet werde. Analysen jedoch dieses Produktes hat er nicht mitgetheilt. Auch wir haben als Nebenprodukt bei der Darstellung des Hexahydrohämatoporphyrins eine Verbindung mit den Eigenschaften des Urobilins erhalten. Dieses Produkt entsteht namentlich dann, wenn die alkoholische Häminlösung mit Zinn und roher, concentrirter Salzsäure gekocht wird. Es entspricht dies auch der theoretischen Voraussetzung; denn die Umwandlung des Hämins zu Urobilin beruht vorwiegend auf einer Hydratation:

$$C_{32}H_{30}N_4FeO_3 + 4H_2O + 2HCl + C_{32}H_{40}N_4O_7 + FeCl_2.$$

Es ist schwer, dieses Produkt ganz aschefrei zu erhalten. Wir hoffen jedoch, die Frage der Harnfarbstoffbildung aus dem Blutfarbstoff in der nächsten Zeit definitiv zu erledigen.

Durch längeres Kochen mit Zinn und Salzsäure kann die Häminlösung nahezu vollständig entfärbt werden. Es entstehen hierbei flüchtige Produkte mit dem charakteristischen Pyridingeruch. Die genaue Charakterisirung dieser Materien kann jedoch erst nach Verarbeitung von mehreren 100 g Hämin geschehen, deren Darstellung jetzt übrigens keine grossen Schwierigkeiten mehr bietet.

Wir haben auch die Einwirkung von Salpetersäure, sowie übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung auf das Hämatin untersucht. In beiden Fällen geht die Oxydation viel zu weit. Obgleich wir die Concentration der Lösung, Temperatur u. s. w. vielfach variirten, wobei wir mehr als 60 g der Häminkrystalle verarbeiteten, erhielten wir entweder die Endprodukte der Oxydation, nämlich viel Oxalsäure, Kohlensäure und Ammoniak oder amorphe, harzige Materien, bei bei denen jede Garantie, ein chemisches Individuum vor sich zu haben, fehlte. Wir wollen hier noch einer älteren Angabe von Leyer und Köller[2]) entgegentreten, wonach bei der Zersetzung des Hämatins mit verdünnter Schwefelsäure Leucin und Tyrosin in grossen Quantitäten auftreten. Ihr Hämatin war jedenfalls sehr mit Eiweisskörpern vermengt. Auch beim Schmelzen von Hämatin mit Kalihydrat wird keine Spur von Leucin oder Tyrosin gebildet. Hämatin widersteht sehr der Einwirkung des Kali und erst bei sehr hoher Temperatur entweicht Ammoniak. Als wir 20 g Hämatin mit dem 5fachen Ge-

---

[1]) Diese Berichte VII, 1064.
Ann. Chem. Pharm. 83, 337.

wichte Kalihydrat schmolzen, entwich ziemlich viel Pyrrol, der grösste Theil verkohlte und nur in minimalen Mengen erhielten wir einen kornblumenblauen Farbstoff, der sich in Säuren mit grüner Farbe löste und dessen Mengen für genauere Untersuchungen nicht hinreichten.

III.

Die Beziehungen des Blutfarbstoffes zu Gallenfarbstoff.

Das Bilirubin ist nach der Formel $C_{32}H_{36}N_4O_6$ zusammengesetzt. Aus den Untersuchungen Maly's geht hervor, dass diese Formel der älteren von Städeler: $C_{16}H_{18}N_2O_3$, vorzuziehen ist. Das Bilirubin geht unter Aufnahme von H_2O und H_2 in das Urobilin (Hydrobilirubin = $C_{32}H_{40}N_4O_7$) über. Diese Umwandlung ist nur durch Verdoppelung der Städeler'schen Formel verständlich. Ferner giebt Bilirubin mit Brom das Tribrombilirubin = $C_{32}H_{33}Br_3N_4O_6$, das durch Alkalien zu Biliverdin umgewandelt wird.

$$\underset{\text{Tribrombilirubin.}}{C_{32}H_{33}Br_3N_4O_6} + 3KHO = \underset{\text{Biliverdin.}}{C_{32}H_{33}(HO)_3N_4O_6} + 3KBr$$

Wenn Blutfarbstoff zu Gallenfarbstoff wird, so verliert er Eisen und nimmt Wasser in das Molekül auf.

$$\underset{\text{Hämatin.}}{C_{32}H_{32}N_4O_4Fe} + 2H_2O - Fe = \underset{\text{Bilirubin.}}{C_{32}H_{36}N_4O_6}$$

Mit dieser einfachen Gleichung erfüllt die Chemie eine alte Forderung der Pathologie, dass zwischen dem Blutfarbstoff und Gallenfarbstoff ein genetischer Zusammenhang bestehen müsse. So oft Blut aus der lebendigen Gefässwand in das umliegende Gewebe austritt, wird entweder in den Geweben das Bilirubin (Hämatoïdin) abgelagert, oder es findet vermehrte Ausscheidung des Urobilins statt. Auch die Bildung des Gallenfarbstoffes aus Blutfarbstoff unter physiologischen Verhältnissen ist jetzt verständlich. Es ist aber auch möglicherweise das Umgekehrte der Fall, dass nämlich das Bilirubin in seinem Aufbau in der Leberzelle unvollendetes Hämin ist. Vom chemischen Gesichtspunkte aus spricht eine Anzahl von Thatsachen zu Gunsten dieser Annahme. Die nachgewiesene Bildung von Glykogen aus Dextrose, sowie Harnstoff aus kohlensaurem Ammon in der Leber beruht auf einer Synthese unter Wasseraustritt.

Das Cholesterin (ein einatomiger Alkohol), sowie die verschiedenen Cholalsäuren haben alle das gemeinschaftlich, dass sie in ihrem Molekül relativ zum Kohlenstoff weniger Wasserstoff enthalten als wie das Material aus dem sie gebildet werden: nämlich weniger als die Fette, Kohlehydrate und Eiweissstoffe. Zu der gleichen Kategorie gehört auch das wasserstoff- und sauerstoffarme Hämin. Schon dieser Umstand allein, sodann aber das Auftreten von Pyrrol

und Pyridin bei der Spaltung des Blutfarbstoffes sprechen dafür, dass in dem Häminmolekül die Kohlenstoffatome nicht einfach, wie in den Fettkörpern, sondern doppelt wie in den aromatischen Substanzen aneinander gebunden sind. Die Leberzelle kann mit der Pflanzenzelle verglichen werden. In beiden werden einfachere Moleküle in complexere, wasserstoff- und sauerstoffärmere verwandelt.

Soweit wir die Häminkrystalle verschiedener Thiere untersuchten, hatten sie alle die gleiche Zusammensetzung und da sie auch in ihren sonstigen Eigenschaften keine merklichen Differenzen zeigten, so sind sie als identische Körper zu betrachten. Andererseits unterliegt es keinem Zweifel, dass die Hämoglobine verschiedener Thierspecies verschiedene Körper sind. So ist die Löslichkeit der Hämoglobinkrystalle verschiedener Thiere in Wasser verschieden. Das Hämoglobin des Ochsenblutes ist stark hygroskopisch und leicht zerfliesslich, das des Raben im Wasser sehr schwer löslich. Die meisten Hämoglobine krystallisiren im rhombischen, das des Eichhörnchens im hexagonalen System.

Das Hämoglobin des Hundeblutes enthält: C 54.15 pCt., H 7.18 pCt., N 16.33 pCt., Fe 0.43 pCt., S 0.67 pCt. Nach den übereinstimmenden Analysen von Kossel, Otto und Bücheler enthält das Hämoglobin des Pferdeblutes: C 54.68 pCt., H 7.07 pCt., N 17.40 pCt., Fe 0.46 pCt., S 0.66 pCt. Der Unterschied im Stickstoffgehalte liegt ausserhalb der Fehlergrenzen. Hüfner berechnet für das Pferdebluthämoglobin die Formel: $C_{550}H_{852}N_{149}S_2FeO_{149}$ und für das Hundehämoglobin die Formel: $C_{636}H_{1025}N_{164}FeS_3O_{189}$.

Die Verschiedenheit der Hämoglobine kann nur darin liegen, dass ein und derselbe Farbstoff — das Hämin — mit verschiedenen Eiweisskörpern resp. mit wechselnder Menge der Moleküle derselben sich vereinigt. Es ist möglich, ja sogar wahrscheinlich, dass diese Häminverbindungen mit den Eiweisskörpern ähnlich constituirt sind wie die von uns analysirte Verbindung mit Amylalkohol. Definitive Aufklärung hierüber kann natürlich erst durch fortgesetzte Untersuchung erbracht werden. Jedenfalls sind durch unsere bisher erzielten Resultate die Zusammensetzung und die chemischen Beziehungen des farbigen Bestandtheils der Hämoglobine, der complexesten Eiweisskörper, aufgeklärt.

Ausführlich, sammt analytischen Belegen wird diese Untersuchung demnächst in dem »Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie« veröffentlicht.

Bern, im October 1884.

512. M. Nencki: Ueber die Rhodaninsäure.

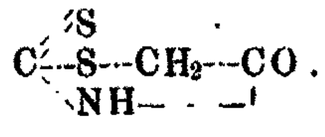
(Eingegangen am 8. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor mehreren Jahren[1]) habe ich die Einwirkung der Chloressigsäure auf Sulfocyansäure, sowie ihre Salze untersucht und gefunden, dass beim Eindampfen der wässerigen Lösungen der freien Sulfocyansäure und Monochloressigsäure auf dem Wasserbade die Carbaminsulfoglycolsäure gebildet werde, entsprechend der Gleichung:

$$CNSH + C_2H_3ClO_2 + H_2O = NH_2\cdots CO\cdots S\cdots CH_2\cdots COOH + ClH.$$

Beim Erwärmen dagegen von wässerigen Lösungen der Chloressigsäure und Rhodanammonium entsteht unter stürmischer Reaktion eine schön krystallisirende Verbindung von der Zusammensetzung: $C_3H_3NS_2O$, von mir Rhodaninsäure genannt. Die Bildung der Rhodaninsäure formulirte ich folgendermaassen: $(CNS.NH_4)_2 + C_2H_3ClO_2 + H_2O = C_3H_3NS_2O + 3NH_3 + CO_2 + ClH$; und gestützt auf die Eigenschaften der Rhodaninsäure und ihre Reaktionen, betrachtete ich sie als eine ätherartige Verbindung von Sulfoglycolsäure und Sulfocyansäure $= HS\cdots CH_2\cdots CO\cdots S\cdots CN$.

Nun hat Liebermann[2]) in seinen theoretischen Betrachtungen über die Constitution der Sulfohydantoïne und der Sulfuretane, auch bezüglich der Rhodaninsäure die Ansicht ausgesprochen, dass sie nicht als eine ätherartige Verbindung der Sulfocyansäure aufzufassen sei und formulirte ihre molekulare Zusammensetzung durch folgende Strukturformel:



Die Liebermann'sche Formel der Rhodaninsäure schliesst die Gegenwart der Sulfocyangruppe darin aus. Ich habe aber schon damals gesehen, dass Rhodaninsäure mit verdünnten Alkalien erwärmt, hernach angesäuert und mit Eisenchlorid versetzt die für Sulfocyansäure charakteristische Rothfärbung zeigte, wesshalb ich auch die Liebermann'sche Strukturformel für unrichtig hielt. Durch andere, mich mehr interessirende Arbeiten jedoch in Anspruch genommen, habe ich die genauere Untersuchung der Spaltungsprodukte der Rhodaninsäure bis in die letzte Zeit verschieben müssen. Die Liebermann'sche Formel der Rhodaninsäure ist inzwischen in die Lehrbücher übergegangen. So finde ich sie z. B. in dem Handbuch von Beilstein. Im verflossenen Sommer habe ich meinen Assistenten,

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. N. F. Bd. 16, 1876.

[2]) Diese Berichte XII, 1594.

Herrn Dr. Bourquin veranlasst, die Spaltungsprodukte der Rhodaninsäure bei der Hydratation, sowie auch die inzwischen von mir beobachteten Verbindungen der Rhodaninsäure mit Aldehyden genauer zu untersuchen. Ich erlaube mir nun im Folgenden kurz die von Herrn Bourquin erhaltenen Resultate mitzutheilen, ausführlicher sind sie in seiner Doktordissertation[1]) beschrieben.

Die Benzyliden- und Aethylidenrhodaninsäure.

Die Benzylidenrhodaninsäure wird zweckmässig auf folgende Weise bereitet: 10 g Rhodaninsäure werden in der fünffachen Menge 90-procentigen Alkohols gelöst, die Lösung mit 30 g concentrirter Schwefelsäure vermischt und hierauf auf dem Wasserbade mit 15 g Benzaldehyd unter Umrühren allmählich versetzt. Beim Erkalten, sofort aber nach Wasserzusatz scheidet sich das neue Produkt in gelben Nadeln aus, welche abfiltrirt und mit Wasser bis zur vollständigen Entfernung der Schwefelsäure ausgewaschen werden. Mehrfach aus heissem Wasser umkrystallisirt, schmilzt die Substanz constant bei 200° (uncorrigirt). Die Elementaranalysen führten zu der Formel: $C_{10}H_7NS_2O$, wie aus folgender Zustammenstellung ersichtlich.

	Theorie	Gefunden		
C_{10}	54.29	54.60	54.70	pCt.
H_7	3.16	3.65	3.63	»
N	6.34	6.47	—	»
S_2	28.96	29.12	28.54	»

Die Bildung der Rhodaninsäure geschieht demnach nach der Gleichung: $C_3H_3NS_2O + C_6H_5CHO = C_{10}H_7NS_2O + H_2O$.

Die Ausbeute beträgt mehr als 90 pCt. der theoretisch berechneten Menge. Die Benzylidenrhodaninsäure giebt mit Alkalien krystallinische Salze, die jedoch nur in concentrirten Alkalien schwer löslich, in Wasser und Alkohol dagegen zerfliesslich sind, wesshalb es nicht möglich war, sie frei von überschüssigem Alkali zu erhalten. Die alkoholische Lösung der Säure mit ammoniakalischer Silberlösung vermischt, giebt einen gelbgrünen amorphen Niederschlag, der sich beim Trocknen ein wenig schwärzt und dessen Zusammensetzung der Formel: $C_{10}H_6AgNS_2O$ entspricht. Auch mit Blei giebt die Benzylidenrhodaninsäure ein in Wasser unlösliches amorphes Salz.

Aethylaldehyd oder Aldehydammoniak giebt mit Rhodaninsäure eine der Benzylidenrhodaninsäure analoge Verbindung. Sie wird auf folgende Weise bereitet: 1 Gewichtstheil Aldehydammoniak und 1 Gewichtstheil Rhodaninsäure werden in der dreifachen Menge warmen, 90-procentigen Alkohols aufgelöst, hierauf mit 4 Gewichtstheilen roher

[1]) Inauguraldissertation. Bern 1884.

Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Nach vollendeter Einwirkung wird die Flüssigkeit mit viel Wasser gemischt, wobei das neue Produkt in feinen gelben Nadeln sich abscheidet. Die Krystalle werden abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen. Auch hier wird die Aethylidenrhodaninsäure erst nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein erhalten. Die Substanz, die ebenfalls die Eigenschaften einer Säure besitzt, ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich, etwas mehr in heissem, leicht in Alkohol, Aether und verdünnten Alkalien, woraus sie durch stärkere Säuren unverändert abgeschieden wird. Im Capillarrohr schmilzt sie bei 147—148° C. Der Formel $C_5H_5S_2NO$ entspricht die Bildungsgleichung Rhodaninsäure + Aethylaldehyd — Wasser.

	Theorie	Gefunden	
C_5	37.73	37.4	38.16 pCt.
H_5	3.14	3.45	3.25 »
S_2	40.25	40.37	40.65 »
N	8.88	8.90	— »
O	10.00	—	—

Eine alkoholische Lösung der Aethylidenrhodaninsäure mit alkoholischer Bleizuckerlösung vermischt, giebt einen gelben, amorphen Niederschlag, der ausgewaschen und getrocknet 39.54 pCt. Blei enthielt. Die Formel $(C_5H_4NS_2O)_2Pb$ verlangt 39.57 pCt. Blei.

Schon durch kurzes Erwärmen mit Alkalien wird sowohl die Aethyliden- wie die Benzylidenrhodaninsäure zersetzt, wobei unter Aufnahme von Wasser Aethylaldehyd resp. Benzaldehyd regenerirt werden. Gleichzeitig wird auch die Rhodaninsäure durch Alkali in die weiter unten zu beschreibenden Produkte zersetzt. Auch Salicylaldehyd, sowie Paraoxybenzaldehyd geben ebenfalls krystallisirende Condensationsprodukte, wenn sie mit Rhodaninsäure in alkoholischer Lösung und concentrirter Schwefelsäure erwärmt werden. Diese Produkte wurden jedoch nicht analysirt.

Die Spaltungsprodukte der Rhodaninsäure.

Mit Wasser im offenen Gefässe längere Zeit gekocht, bleibt Rhodaninsäure unverändert. Wird sie jedoch im zugeschmolzenen Rohr auf höhere Temperatur erhitzt, so findet nach mehreren Stunden vollkommene Zersetzung statt. 3—4 g Rhodaninsäure wurden mit dem 3-fachen Gewichte destillirten Wassers im zugeschmolzenen Rohr auf 200° erhitzt. Nach 3—4 Stunden ist die Rhodaninsäure zersetzt und die fast farblose Flüssigkeit enthält keine ungelösten Bestandtheile mehr.

Beim Aufblasen des Rohres bemerkt man einen starken Druck, es entweicht ein farbloses, höchst unangenehm und stark riechendes

Gas, dessen Geruch an Schwefelwasserstoff und Mercaptan erinnert. Um genau die Zusammensetzung des Gases zu kennen, haben wir in einer zweiten Operation das Einschmelzrohr zuerst in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz gut abgekühlt, die Capillarspitze mit einem Kautschukschlauch überzogen und nach dem Abbrechen der Spitze die entweichenden Gase in eine klare, frisch bereitete Barytlösung geleitet. Das entweichende Gas trübte stark das Barytwasser, als Zeichen vorhandener Kohlensäure. Der Niederschlag übrigens, abfiltrirt und mit Salzsäure behandelt, löste sich darin unter Aufbrausen. Das Barytwasser, mit essigsaurem Blei vermischt, gab sogleich einen Niederschlag von Schwefelblei. Wir erwarteten ebenfalls die Gegenwart der Blausäure, wir erhielten jedoch bei der Behandlung der Flüssigkeit mit Eisenoxyduloxyd kein Berliner Blau.

Die Flüssigkeit im Rohre giebt schon in der Kälte mit Natronlauge versetzt reichlich Ammoniak. Andererseits wird eine Probe der Flüssigkeit mit Eisenchlorid tief dunkelroth, welche Färbung nach Zusatz von Ammoniak in's Violette übergeht. Es ist dies nach der Beobachtung von Andreasch [1]) eine speciell für die Sulfoglycolsäure charakteristische Reaktion. Die Flüssigkeit, worin sich voraussichtlich sulfoglycolsaures Ammon befand, wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und wiederholt mit Aether extrahirt; die ätherische Lösung hinterliess eine syrupige Flüssigkeit. Dieser syrupige Rückstand wurde zunächst mit Wasser verdünnt, mit Essigsäure angesäuert und hierauf durch Erhitzen mit Bleilösung in das in weissen Prismen krystallisirende Bleisalz verwandelt, das, wie zu erwarten war, das basische Salz der Sulfoglycolsäure war. Der abfiltrirte und ausgewaschene Niederschlag über Schwefelsäure getrocknet, gab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_2H_2SO_2Pb$
C	8.36	8.08 pCt.
H	0.83	0.67 »
Pb	69.26	69.69 »

Es unterliegt demnach keinem Zweifel, dass Rhodaninsäure mit Wasser unter Druck bei 200° C. erhitzt, der Hauptsache nach nach folgender Gleichung zerfällt:

$$C_3H_3NS_2O + 3H_2O = CO_2 + H_2S + NH_3 + SH\cdots CH_2\cdots CO_2H.$$

Von Alkalien wird die Rhodaninsäure sehr leicht zersetzt. Wir haben wie folgt operirt: 10 g Rhodaninsäure wurden mit dem 20fachen Gewichte 10proc. Kalilauge auf dem Wasserbade erwärmt. Sobald die Flüssigkeit etwa 80° erreicht hat, ist in derselben schon nach kurzer Zeit keine Rhodaninsäure mehr nachweisbar. Wir haben

[1]) Diese Berichte XII, 1385.

daher die Lösung nur so lange erwärmt, bis in einer herausgenommenen und angesäuerten Probe beim Kochen mit Eisenchlorid kein Farbstoff mehr gebildet wurde. Bei dieser Zersetzung der Rhodaninsäure entsteht weder Schwefelwasserstoff noch Ammoniak. Die Lösung wurde jetzt genau mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt und auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand, aus schwefelsaurem Kali und den organischen Kalisalzen bestehend, mit heissem absolutem Alkohol digerirt und filtrirt. Aus dem braunrothen Filtrat krystallisirt an der Wand des Gefässes in festen Krusten das Kalisalz einer neuen Säure, während das zweite Spaltungsprodukt, nämlich Rhodankalium in der Lösung bleibt. Die abgeschiedenen Krystalle wurden mit kaltem Alkohol vollkommen ausgewaschen, filtrirt und über Schwefelsäure getrocknet. Die farblosen Krystalle sind in Wasser leicht löslich, enthalten Schwefel, aber keinen Stickstoff und geben mit Eisenchlorid keine Farbenreaktion.

Die von den Krystallen des stickstofffreien Kalisalzes abfiltrirte Lauge zeigt mit Eisenchlorid eine intensive Rhodanreaktion und bei hinreichendem Verdunsten auf dem Wasserbade hinterbleibt ein hygroskopisches, in rhombischen Säulen krystallisirendes Kalisalz, das nach drei- bis viermaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol zwar nicht ganz farblos erhalten wurde, hingegen durch die Elementaranalyse, Auftreten des Geruchs nach Sulfocyansäure beim Erwärmen mit Mineralsäuren, Bildung von Persulfocyansäure, Darstellung des sulfocyansauren Bleis, sowie endlich die Eisenchloridreaktion hinreichend als Rhodankalium charakterisirt wurde. Auch die Kalium- und Schwefelbestimmung in dem Produkte ergab mit der Formel des Rhodankaliums übereinstimmende Zahlen. Gefunden K 39.73, S 32.64 pCt. Berechnet für CSNK 40.20 pCt. K und 32.98 pCt. S.

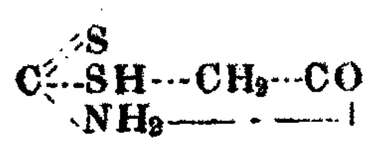
Nicht so leicht konnte die Zusammensetzung des in Alkohol schwer löslichen, stickstofffreien Kalisalzes ermittelt werden. Aus den Analysen desselben, sowie des daraus dargestellten Blei- und Kalksalzes geht mit grosser Wahrscheinlichkeit hervor, dass die freie Säure nach der Formel $C_4H_6S_2O_3$ zusammengesetzt, d. h. ein Anhydrid der Sulfolglycolsäure $\left(\begin{matrix} SH\cdots CH_2\cdots CO \\ SH\cdots CH_2\cdots CO \end{matrix}\right)O$ ist. Die Zersetzung der Rhodaninsäure durch Alkalien wird dann durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$(C_3H_3NS_2O)_2 + H_2O = C_4H_6O_3S_2 + (CNSH)_2.$$

Ich behalte mir vor, die genauere Beschreibung dieser Säure sowie ihrer Salze in der nächsten Zeit zu bringen.

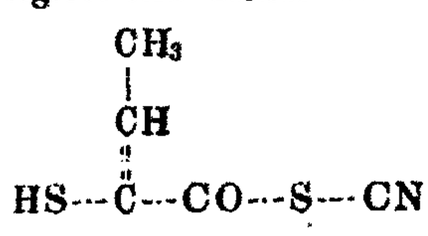
Ueberblickt man die erhaltenen Resultate, so beweist zunächst die Thatsache, wonach schon durch gelindes Erwärmen mit Alkalien aus der Rhodaninsäure die Schwefelcyansäure abgespalten werden

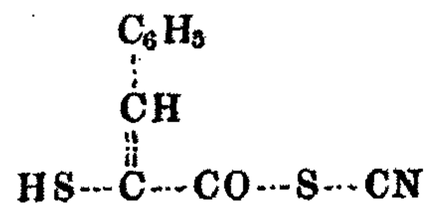
kann, dass in der Rhodaninsäure zweifellos die Sulfocyangruppe enthalten sein muss. Berücksichtigt man ferner, dass die Rhodaninsäure, mit Wasser auf 200° erhitzt, glatt in Sulfoglycolsäure, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Ammoniak zerfällt, und ferner bei der Zersetzung mittelst Alkalien ausser Sulfocyansäure aller Wahrscheinlichkeit nach nur das Anhydrid der Sulfoglycolsäure entsteht, so ergiebt sich mit ziemlicher Sicherheit, dass die Rhodaninsäure die Strukturformel HS···CH_2···COS—CN haben muss und folglich die Liebermann'sche Annahme, es sei die Rhodaninsäure nach der Formel



zusammengesetzt, unrichtig ist.

Die Molekularstruktur der aldehydischen Derivate der Rhodaninsäure ergiebt sich daraus wie folgt:





Bern, im September 1884.

513. Oskar Widman: Ueber die Nitrocumenylacrylsäuren und ihre Derivate.

(Vorläufige Mittheilung.)

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

In dem mir heute zugegangenen Hefte dieser Berichte finde ich eine Mittheilung von A. Einhorn und W. Hess, welche unter anderem auch Beschreibungen über einige auch von mir schon untersuchte Verbindungen enthält. Vor mehr als einem Jahre begann ich nämlich eine Untersuchung über die Nitrocumenylacrylsäuren und Derivate davon und habe gegenwärtig eine grosse Reihe von Verbindungen studirt. Um einer Collision für die Zukunft möglichst vorzubeugen, sehe ich mich schon jetzt gezwungen, darüber vorläufig zu berichten, und werde baldmöglichst die näheren Beschreibungen redigiren, wozu ich augenblicklich nur wenig Zeit habe.

Betreffend die Darstellung von der Cumenylacrylsäure erwähne ich jetzt nur, dass ich nach meinem Verfahren stets kleine Mengen

von Diacethydrocuminoin (Schmelzp. 145—146°) als Nebenprodukt erhalten habe. Durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge ergab die Verbindung Hydrocuminoin (Schmelzp. 135°).

Beim Nitriren der Cumenylacrylsäure habe auch ich die Paranitrozimmtsäure erhalten. Die Säure wurde in den Aethyläther (Schmelzp. 137—138°) übergeführt. Zum Trennen der Paranitrozimmtsäure von Orthonitrocumenylacrylsäure wurde Benzol angewendet, das jene Säure gar nicht löst. In den letzten Mutterlaugen befindet sich noch eine Säure, die die Zusammensetzung einer Nitrocumenylacrylsäure besitzt und als eine Cumenylnitroacrylsäure, $C_9H_{11}.C_3HNO_2.COOH$ (Schmelzpunkt constant bei 122—123° C.) aufgefasst wurde.

Von der Orthonitrocumenylacrylsäure sind folgende Derivate untersucht:

Aethyläther	flüssig	
Dibromid	Schmp.	171° C.
Orthoamidocumenylacrylsäure .	»	165° C.
Acetamidocumenylacrylsäure .	»	220° C.
Cumostyril[1])	»	167—168° C.
Hydrocumostyril	»	135° C.
Orthooxycumenylacrylsäure . .	»	176° C.

Von der Cumenylnitroacrylsäure ist dargestellt:

Cumenylamidoacrylsäure, Schmelzp. 154—155°.

Um zu entscheiden, ob die Nitrogruppe in der Ortho- oder Metastellung zum Acrylsäurerest in den erwähnten Verbindungen stehe, bin ich einen anderen Weg als die Herren Einhorn und Hess gegangen. Ich habe theils das Säuredibromid mit Natriumhydrat und Dextrose in Diisopropylindigo nach der Baeyer'schen Reaktion übergeführt, theils zum Vergleich die Metaverbindung durch Erhitzen des Metanitrocuminols mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt. Diese Verbindung und ihre Derivate sind in der That von den oben angegebenen, wie von folgenden von mir studirten Metaverbindungen erhellt, durchaus verschieden.

Metanitrocumenylacrylsäure . .	Schmp.	141° C.
Aethyläther	»	58—59° C.
Dibromid	»	184° C.
Metaamidocumenylacrylsäure . .	»	165° C.
Acetamidocumenylacrylsäure . .	»	240° C.
Metaamidocumenylpropionsäure .	»	103—105° C.
Acetamidocumenylpropionsäure .	»	168° C.

[1]) Isopropylcarbostyril.

Ich beabsichtige diese Untersuchungen weiter zu verfolgen. Besonders möchte ich mir die Untersuchung des Cumostyrils, speciell der Oxydationsprodukte davon vorbehalten.

Upsala, den 26. September 1884.

---

514. Oskar Widmann: Ueber ammoniakalisches Silberphosphat.

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

Im letzten Hefte dieser Berichte hat A. Reychler[1]) einige Versuche publicirt, ammoniakalisches Silberphosphat darzustellen. Durch Verdunsten oder Fällung mit Alkohol einer mit Silberphosphat gesättigten Ammoniakflüssigkeit erhielt er jedoch kein constantes Produkt, und beim Ueberleiten von trockenem Ammoniakgas über gewogenes Silberphosphat nahm freilich die Probe im Gewichte zu, nicht aber so, dass er von der Gewichtsvermehrung auf eine sichere Formel schliessen durfte. Die absorbirten Ammoniakmengen schwankten nämlich zwischen 3 und 4 Molekülen auf jedes Molekül Silberphosphat.

Ebensowenig gelang es Hrn. Terreil, der etwas früher Versuche für denselben Zweck anstellte, durch Erhitzen von mit Ammoniak gesättigtem Silberphosphat mit concentrirtem wässrigen Ammoniak auf 100° C. im geschlossenen Rohr die gesuchte Verbindung zu erhalten.

Auf Veranlassung von diesen Publicationen will ich erwähnen, dass ich schon vor zehn Jahren krystallisirtes ammoniakalisches Silberphosphat dargestellt habe.[2]) Es geschah ganz einfach durch Abdampfen einer Lösung von Silberphosphat in Ammoniakflüssigkeit in einem Exsiccator mit gebranntem Kalk, wozu etwas Chlorammonium beigemengt war. Nach genügender Concentration krystallisirt die Verbindung in klaren, farblosen, prismatischen Nadeln, in jeder Hinsicht dem auch von mir dargestellten krystallisirten Silberammoniakarseniat[3]) gleich. Die Krystalle wurden schnell aus der Mutterlauge herausgeholt, ausgepresst und analysirt.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 1840.

[2]) Die Untersuchung ist in »Oefers. of Kongl. Vet. Akad. Förhandlingar«, Stockholm 1874, No. 4, p. 41 publicirt worden, doch nicht in einer anderen Sprache referirt und deshalb auch nicht in grössere Lehrbücher eingeflossen.

[3]) Bull. d. l. Soc. chim. XX, p. 65, 1873.

Die Zusammensetzung entspricht der Formel $Ag_3PO_4 + 4NH_3$ und die Verbindung ist desshalb unzweifelhaft als ein Silberdiammoniumphosphat

$$\begin{array}{l} AgNH_3 . NH_3O \\ AgNH_3NH_3O \rightarrow PO \\ \qquad\qquad AgO \end{array}$$

aufzufassen.

	Gefunden				Berechnet	
Ag_2O	70.94	71.03	—	—	71.45	pCt.
P_2O_5	14.86	14.70	—	—	14.58	»
NH_3	—	—	13.07	13.47	13.97	»
					100.00	pCt.

In der Luft färben sich die Krystalle bald gelb und im Exsiccator über Schwefelsäure entweicht alles Ammoniak.

Ich habe auch trockenes Ammoniak auf trockenes Silberphosphat einwirken lassen und dabei Resultate erhalten, die den von Reychler erhaltenen sehr nahe kommen. Ich setzte die Einwirkung nur 5 bis 6 Tage fort und beobachtete dabei in zwei mit einander sehr genau stimmenden Versuchen eine Gewichtszunahme von 3 Molekülen Ammoniak für jedes Molekül Silberphosphat.

Upsala, im Oktober 1884.

---

515. M. Conrad und M. Guthzeit: Ueber halogensubstituirte Lävulinsäureester.

[Mitth. aus dem chem. Institut d. Kgl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.]

(Eingegangen am 13. Oct.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die in den diesjährigen Berichten S. 1981 erschienene Notiz der Herren Hell und Kehrer über die Einwirkung von Brom auf Lävulinsäure giebt uns Veranlassung einige in ähnlicher Richtung angestellte Versuche mitzutheilen.

1. Monobromlävulinsäureester.

14.4 g des bei 206° siedenden Lävulinsäureesters wurden mit etwa 25 ccm Aether verdünnt und hierzu bei Kühlung mit Eiswasser unter stetem Umschütteln tropfenweise 16 g Brom zufliessen gelassen, wobei sich reichlich Bromwasserstoff entwickelte. Die erhaltene hellgelb ge-

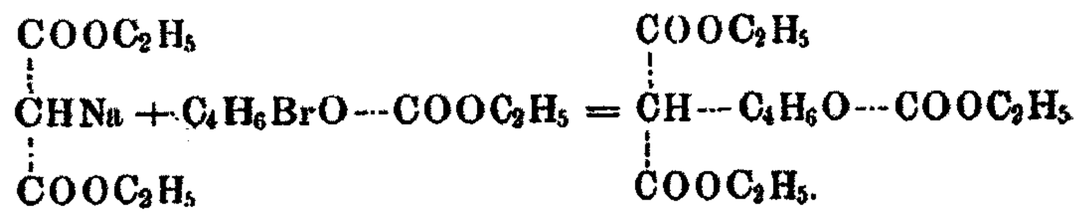
färbte Flüssigkeit wurde mehrmals mit Wasser gewaschen, durch schwaches Erwärmen auf dem Wasserbade von Aether befreit und dann längere Zeit im Vacuum über Natronkalk gestellt. Wir gewannen auf diesem Wege etwa 20 g eines Oeles, das bei 15° C. ein specifisches Gewicht von 1.439 zeigte und sich bei einer hiermit ausgeführten Brombestimmung als Monobromlävulinsäureester erwies:

	Gefunden	Berechnet
Br	35.75	35.87 pCt.

Derselbe siedet hauptsächlich bei 240°, jedoch unter ziemlich starker Zersetzung.

Um zu sehen, ob das Brom auch leicht wieder dieser Verbindung entzogen werden kann, liessen wir 18 g Monobromlävulinsäureester auf ein Gemisch von 13 g Malonsäureester und der zur Bildung des Mononatriummalonsäureesters erforderlichen Menge Natriumäthylat nach der üblichen Methode einwirken. Nach Eintritt der neutralen Reaktion schied sich auf Wasserzusatz ein farbloses Oel ab, welches grösstentheils zwischen 280—285° siedete und bei 15° ein specifisches Gewicht von 1.097 zeigte.

Der vorliegende Körper ist sicherlich nach folgendem Reaktionsschema entstanden:



Hierfür spricht auch die Analyse des Esters:

	Ber. für $C_{14}H_{22}O_7$	Gefunden
C	55.62	55.31 pCt.
H	7.26	7.63 »

Der Monobromlävulinsäureester ist im Stande noch mehr Brom aufzunehmen. Als wir zu demselben bei gewöhnlicher Temperatur Brom im Ueberschuss hinzufügten, erhielten wir schliesslich ein schwach gelb gefärbtes Oel, das sich nach den analytischen Ergebnissen als ein Gemisch von Di- und Tribromlävulinsäureester erwies.

2. Monochlorlävulinsäureester.

Reiner Lävulinsäureester absorbirt Chlorgas unter bedeutender Wärmeentwicklung und Bildung von Salzsäure. Wir leiteten in den Ester solange Chlorgas ein, bis derselbe grünlich gelb gefärbt erschien. Durch Erhitzen auf dem Wasserbade wurde die entstandene Salzsäure und das überschüssige Chlor daraus entfernt. 17 g Lävulinsäureester erfuhren nach dieser Behandlung eine Gewichtszunahme von 4 g, was auf die Bildung eines Monochlorlävulinsäureesters

schliessen liess. Bei der fraktionirten Destillation des gechlorten Produktes ging die Hauptmasse desselben zwischen 225—230° über. Die hiervon ausgeführten Analysen stimmen zur erwarteten Formel $C_7H_{11}ClO_3$.

	Gefunden	Berechnet
C	46.50	47.11 pCt.
H	6.47	6.11 »
Cl	19.96	19.44 »

Der Monochlorlävulinsäureester ist eine farblose, schwach esterartig riechende Flüssigkeit, deren Dämpfe die Augen zu Thränen reizen. Der Ester ist unlöslich in Wasser, leicht mischbar mit Weingeist, Aether und Chloroform. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 21° 1.196 gegen Wasser von 15°.

---

516. Thom. Carnelley: Das periodische Gesetz und das Vorkommen der Elemente in der Natur.

(Eingegangen am 31. Aug.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die in der vorliegenden Mittheilung betreffs des Vorkommens der Elemente in der Natur besprochene Theorie, hat zu ihrer Grundlage das periodische Gesetz der Elemente. Es wird demnach nöthig sein, sich drei Thatsachen in Verbindung mit der folgenden Tabelle (siehe Seite 2288) zu vergegenwärtigen. Diese Thatsachen sind von Mendelejeff in seiner Originalmittheilung über das periodische Gesetz aufgeführt worden. (Ann. Chem. Pharm. Suppl. 8.):

a) Dass, obgleich alle Elemente, welche derselben Gruppe angehören, nahe Beziehungen zu einander aufweisen, gleichwohl die Elemente grader Reihen zu einander in näherer Beziehung stehen, als zu denen ungrader Reihen, während die, ungraden Reihen angehörenden Elemente weit näher zu einander stehen, als zu denen der graden Reihen.

b) Bei den Elementen der zweiten Reihe findet sich vom Kohlenstoff bis zum Fluor und in der dritten Reihe vom Natrium bis zum Silicium inclusive die unter a gegebene Regel häufig umgekehrt. Es zeigt sich dies evident bei der Betrachtung von Lothar Meyer's Curve der Elemente (Moderne chemische Theorieen), welche, sobald sie den Kohlenstoff erreicht, ansteigt bis sie das Natrium trifft, anstatt beständig zu fallen, und dann vom Natrium bis zum Silicium fällt,

Natürliche Classifikation der Elemente (nach Mendelejeff).

	Gruppe I. R_2O	Gruppe II. RO	Gruppe III. R_2O_3	Gruppe IV. RH_4 RO_2	Gruppe V. RH_3 R_2O_5	Gruppe VI. RH_2 RO_3	Gruppe VII. RH R_2O_7	Gruppe VIII. RO_4
1.	H=1	—	—	—	—	—	—	—
2.	Li=7	Be=9	B=11	C=12	N=14	O=16	F=19	—
3.	Na=23	Mg=24	Al=27.3	Si=28	P=31	S=32	Cl=35.5	—
4.	K=39	Ca=40	Sc=44	Ti=48	V=51	Cr=52	Mn=55	Fe=56, Co=59, Ni=59, (Cu=63).
5.	Cu=63	Zn=65	Ga=69	Eka-Si=72 (?)	As=75	Se=79	Br=80	—
6.	Rb=85	Sr=87	Yt=89	Zr=90	Nb=94	Mo=96	—	Ru=104, Rh=104, Pd=106, (Ag=108).
7.	Ag=108	Cd=112	Jn=113	Sn=118	Sb=120	Te=125	J=127	—
8.	Cr=133	Ba=137	Ba=139	Ce=142	Di=147	Tb=149 (?)	—	—
9.	—	—	—	—	Er=166 (?)	—	—	—
10.	—	—	Yb=173	—	Ta=182	W=184	—	Os=193, Jr=193, Pt=195, (Au=197).
11.	Au=197	Hg=200	Tl=204	Pb=207	Bi=210	—	—	—
12.	—	—	—	Th=234	—	U=240	—	—

anstatt zu steigen. Der umgekehrte Charakter der Curve vergegenwärtigt genau manche Eigenschaften der Elemente, welche innerhalb der oben gegebenen Grenzen liegen.

c) Die zu der achten Gruppe gehörigen Elemente sind in mancher Beziehung eigenthümlich. Zweifellos bilden sie die Bindeglieder zwischen den graden Reihen einerseits und den ungraden Reihen andererseits, eine Thatsache, welche durch Meyer's Curve veranschaulicht wird, wonach es völlig evident erscheint, dass sie einen stufenweisen Uebergang von den graden zu den ungraden Reihen bildet oder vielmehr von den fallenden zu den steigenden Theilen der Curve. Es finden sich nämlich die Elemente dieser Gruppe stets bei den Minima der Curve.

Nach obigen nothwendigen Erklärungen will ich jetzt zu dem eigentlichen Objekt dieser Mittheilung übergehen, welches ich in drei Theile theilen will, nämlich:

1. Reduzirbarkeit der Elemente. Elemente, welche ungraden Reihen angehören, sind der Regel nach leicht in den freien Zustand überführbar, während sich die den graden Reihen angehörenden Elemente nur schwer in den freien Zustand bringen lassen.

Die einzigen Ausnahmen von dieser Regel bilden Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Natrium, Magnesium Aluminium und Silicium, wofür in b die Erklärung vorhanden ist, und ebenfalls die Elemente der Gruppe VIII (vergl. diesbezüglich c).

2. Vorkommen der Elemente in der Natur im freien Zustande. Es steht dies in That in engem Zusammenhang mit der Eigenschaft der schon betrachteten Reduzirbarkeit.

Elemente, welche graden Reihen angehören (mit Ausnahme von Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Gruppe VIII) finden sich niemals in der Natur im freien Zustande, während die Elemente, welche ungraden Reihen angehören im Allgemeinen und manchmal sogar häufig in diesem Zustande angetroffen werden.

So findet man die folgenden Elemente der ungraden Elemente häufig im freien Zustande: Kupfer, Silber, Gold, Quecksilber, Arsen, Antimon, Wismuth, Schwefel, Selen, Tellur, während Blei und Zinn bisweilen natürlich vorkommen. Gallium, Indium, Thallium und Cadmium sind so spärlich vertheilt, dass wir kaum anzugeben vermögen, ob sie im freiem Zustande vorkommen oder nicht. Von den Elementen, welche ungraden Reihen angehören und gleichwohl nicht frei gefunden werden, bilden nur Chlor, Brom, Jod, Fluor, Zink und Phosphor bemerkenswerthe Ausnahmen, während Natrium, Magnesium, Aluminium und Silicium durch b erklärt werden. Was die Aus-

nahmen unter den graden Reihen anbelangt, so fallen der Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff unter b und die Gruppe VIII unter c.

3. Vorkommen der Elemente in der Natur im verbundenen Zustande. Bezüglich des hierunter Auseinandergesetzten müssen die Elemente Chlor, Brom, Jod und Fluor und die Gruppe III ausser Acht gelassen werden, wie weiterhin betrachtet werden soll.

Die Elemente, welche **ungeraden** Reihen angehören, kommen in der Natur gewöhnlich als Sulfide oder als Doppelsulfide vor[1]), d. h. in Verbindung mit einem negativen Element, welches einer **ungeraden** Reihe angehört, und nur in sehr wenigen Fällen als Oxyde; während Elemente, welche **geraden** Reihen angehören, andererseits sich gewöhnlich als Oxyde oder Doppeloxyde vorfinden (unter Bildung von Silicaten, Carbonaten, Sulfaten, Aluminaten u. s. w.), d. h. in Verbindung mit einem negativen Element, welches einer **geraden** Reihe angehört, und niemals (mit zwei Ausnahmen) als Sulfide.

So kommen z. B. Elemente von geraden Reihen vor:

Als Oxyde oder Doppeloxyde.	Gewöhnlich: Lithium (in Lepidolith u. s. w.), Kalium (im Salpeter, Feldspath u. s. w.), Rubidium, Caesium, Beryllium, Calcium, Strontium, Baryum, Bor, Scandium, Yttrium, Lanthan, Ytterbium, Kohlenstoff, Titan, Zirkon, Cer, Thorium, Vanadin, Niob, Didym, Tantal, Sauerstoff, Chrom, Wolfram, Mangan. Häufig: Stickstoff (im Salpeter) Molybdän. Selten oder niemals: keins.
Als Sulfide.	Gewöhnlich: Molybdän. Sehr selten: Mangan (auch Sauerstoff als Schwefligsäure in vulcanischen Gasen).

Elemente, welche ungraden Reihen angehören, kommen vor

Als Sulfide (Selenide, Telluride).	Gewöhnlich: Kupfer, Silber, Zink, Cadmium, Quecksilber, Gallium, Indium, Thallium, Blei, Antimon, Schwefel, Selen, Tellur. Häufig: Arsen, Wismuth, Zinn. Niemals: Gold (kommt nur im freien Zustande vor), Natrium, Magnesium, Aluminium, Silicium, Phosphor (diesbezüglich siehe b).
Als Oxyde.	Gewöhnlich: Natrium, Magnesium, Aluminium, Silicium, Phosphor (diesbezüglich siehe b) und Zinn. Häufig: Zink und Kupfer. Selten: Blei, Antimon, Wismuth und Arsen.

[1]) Auch als Selenide, Telluride und Arsenide.

Gruppe VIII. Die Elemente dieser Gruppe kommen mit Ausnahme von Eisen, Kobalt und Nickel niemals im verbundenen Zustande vor und haben wir demnach nur nöthig, die ersten drei Elemente der Gruppe in Betracht zu ziehen.

Das Eisen kommt meistens als Oxyd vor, aber häufig auch als Sulfid. — Das Kobalt kommt meistens als Sulfid vor, aber manchmal als Oxyd. — Das Nickel kommt fast immer als Sulfid und Arsenid vor und nur sehr selten als Oxyd.

Das Eisen, das erste Glied der Triade, ähnelt sehr den Elementen der graden Reihen, während Nickel, das letzte Glied, sich sehr den Elementen der ungraden Reihen nähert. Es zeigt dies demnach in bemerkenswerther Weise, dass wir in der Gruppe VIII einen stufenweisen Fortgang von den graden Reihen einerseits zu den ungraden Reihen andererseits haben.

Die Halogene Chlor, Brom, Jod und Fluor, die am meisten elektronegativen Elemente, kommen in der Natur in Verbindung mit den am meisten elektropositiven Metallen als Chloride, Bromide, Jodide und Fluoride vor und finden sich niemals (wenn man einige Metalloxychloride und Sulfochloride ausser Acht lässt) in Verbindung mit Sauerstoff oder Schwefel.

Die oben aufgeführten Thatsachen mögen in Bezug auf Lothar Meyer's Curve der Elemente, folgendermaassen ausgedrückt werden:

Elemente, welche auf fallenden Theilen der Curve stehen, sind schwer reduzirbar und finden sich in der Natur niemals im freien Zustande oder in Verbindung als Sulfide, sondern stets in Verbindung mit Sauerstoff, unter Bildung von Oxyden oder Doppeloxyden (Silicate, Sulfate, Carbonate u. s. w.), während die Elemente, welche auf steigenden Theilen der Curve stehen, sich leicht reduciren lassen und fast immer (mehr oder weniger) im freien Zustande und auch in Verbindung mit Schwefel und sehr selten mit Sauerstoff in der Natur vorkommen.

Bei Feststellung der einschlägigen Beziehungen sind beinahe sämmtliche früher erwähnten Ausnahmen aufgeführt und stimmen mit der Regel.

Dieses Beispiel zeigt ausser vielen anderen, welche man erwähnen könnte, wie richtig Meyer's Curve der Elemente als ein exakter Exponent der Thatsachen in der Natur ist.

Dundee, University College, 22. Juli 1884.

Berichtigungen:

Jahrg. XVII, No. 6, S. 859, Z. 10 v. o. lies: »sich verfärbt« statt »farblos wird.«
» » » 12, » 1539, » 24 v. o. lies: »e)« statt »d)«.
» » » 12, » 1539, » 25 v. o. lies: »c« statt »e«.
» » » 12, » 1541, » 25 v. o. lies: »$^5/_4$« statt »$^4/_5$«.

Nächste Sitzung: Montag, 27. Oktober 1884, Abends $7^1/_2$ Uhr, im Grossen Hörsaale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 35.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr. 45/46.

Sitzung vom 27. October 1884.

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

Der Vorsitzende bedauert, die Sitzung mit der Mittheilung von dem Tode des Hrn. Dr. M. Kretschy in Wien eröffnen zu müssen.

Die Anwesenden erheben sich, um das Andenken des Dahingeschiedenen zu ehren, von ihren Plätzen.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

M. Schöpf,
O. Schulz, } Berlin;
H. Liepmann,
Dr. E. Bosshard, Zürich;
M. Seidel, Leipzig;
Carl Bauer,
Th. Muchall,
Max Erler,
Burkhard Happ,
Max Häbler,
Ernst Trainer, } Freiburg i./B.;
G. v. Roehl,
Carl Andrée,
Oswald John,
Ernst Huetlin,
Dr. Hugo Schweitzer,
Paul Kulisch, Wolmirsleben;
Pedro Fernandez y Chávarri, Berlin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Dr. A. Senier, Mittelstrasse 30, Berlin (durch A. W. Hofmann und Ferd. Tiemann);

Dr. Hugo Eckenroth, pr. Adr.: vorm. Hofmann und Schötensack, Ludwigshafen a./Rh. (durch A. W. Hofmann und Ferd. Tiemann);

S. Goldmann, Neuenburgerstr. 54, Berlin (durch S. Gabriel und S. Ruhemann).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

82. Chemiker-Kalender 1885. VI. Jahrgang, Nebst Beilage. Von Dr. R. Biedermann. Berlin 1885.
85. Naturen. VIII. No. 8—10.
92. Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen. Jahrg. IX, 1. Prag.
144. Rivista di chimica medica e farmaceutica etc. Vol. II. No. 8 und 9. Torino.
491. Vasey, George. The agricultural grasses of the United States.
491. Richardson, Clifford. The chemical composition of American grasses. Washington 1884.
1689. Mauro, Francesco, Raffaele Nasini e Augusto Piccini. Analis chimica delle acque potabili della cità di Roma. Roma 1884.
1690. Guye, Philippe A. Action de l'acide jodhydrique sur quelques composés aromatiques. Dissert. Genève 1884.
1691. Brügelmann, G. Ueber die Krystallisation, Beobachtungen und Folgerungen. Leipzig 1884.
1692. Lerch, Jos. Ud. Untersuchung über Chelidonsäure.
1693. Dafert, F. W. Ueber Mannit (I.).

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

Mittheilungen.

517. J. Traube: Capillaritätserscheinungen in Beziehung zur Constitution und zum Molekulargewicht.

(Eingegangen am 14. August.)

Vergleichende Untersuchungen über das Verhalten organischer Flüssigkeiten in Capillaren sind schon vor mehreren Jahrzehnten von verschiedenen Forschern ausgeführt worden. Hervorzuheben sind die, nach dieser Richtung hin ausgedehnteren Untersuchungen von Mendelejeff[1]) und Wilhelmy[2]). Aber auch diese Arbeiten haben verhältnissmässig geringe Erfolge erzielt. R. Schiff, der in neuester Zeit eine, mit grösster Genauigkeit ausgeführte, umfangreiche Arbeit über denselben Gegenstand veröffentlicht hat[3]) findet gewiss mit Recht den Grund jenes theilweisen Misserfolges darin, dass einerseits Wilhelmy nicht auf

[1]) Mendelejeff, Chem. Centr. 1860, S. 177 u. 731.
[2]) Wilhelmy, Pogg. Ann. Bd. 121, S. 44.
[3]) R. Schiff, Ann. d. Chem. u. Pharm. 223, S. 47.

die Vergleichbarkeit der auf einander bezogenen Verbindungen Rücksicht genommen hat, während Mendelejeff den Einfluss der Temperatur zu wenig beachtet, und für die Molekularcohäsion einen Werth aufgestellt hat, der die Beziehungen des Capillaritätscoëfficienten zum Molekulargewicht kaum wiedergeben dürfte. Der wesentlichste Uebelstand, mit welchem jene Forscher — gleich allen die ähnlich vorgehen — rechnen mussten, besteht darin, dass der Unterschied der Steighöhen, welcher im günstigsten Falle einige wenige Millimeter beträgt, zu gering ist, um stets sichere Schlüsse zu gestatten, zumal die verschiedensten Fehlerquellen in Betracht kommen. Dieser Uebelstand macht sich auch trotz der grossen Zuverlässigkeit der gefundenen Werthe in den Arbeiten von Schiff geltend. Doch hat sich Schiff dadurch, dass er seine Bestimmungen bei Siedepunktstemperatur ausführte, von den Fehlerquellen, die durch die Temperaturschwankungen und Oscillationen in den Capillaren herbeigeführt werden, frei zu machen gewusst, und namentlich hierdurch eine Genauigkeit in seinen (in Millimetern angegebenen) Werthen für die Steighöhen erzielt, die sich nach seinen Angaben bis auf die 2. und 3. Decimale erstreckt.

Durch die Arbeiten von Schiff überzeugt, dass eine directe Untersuchung der organischen Flüssigkeiten in den Capillaren, zum Zwecke der Feststellung von Beziehungen der Capillaritätsconstanten zur Constitution der Körper und ihrem Molekulargewicht, oft nur sehr unsichere Schlüsse ermöglicht, unternahm ich die Untersuchung organischer Flüssigkeiten in wässriger Lösung. Abgesehen davon, dass das Verhalten der Lösungen selbst von Interesse sein musste, nahm ich an, dass durch das Studium der Capillaritätserscheinungen von Lösungen Schlüsse ermöglicht würden in Bezug auf das Verhalten der gelösten Flüssigkeiten an sich. Der Vortheil, welcher in diesem Vorgehen lag, ist leicht zu erkennen. Das Wasser zeigt in einem Rohre von 0.34 mm Radius bei 20° eine Steighöhe von nahezu 41.5 mm, während die der meisten organischen Flüssigkeiten um etwa 25 mm tiefer liegt. Daher konnte ich erwarten, dass wässrige Lösungen und Mischungen bei gewissen Concentrationen grosse Differenzen in den Steighöhen zeigen würden.

Schon 1857 hat C. A. Valson[1]) Capillaritätsversuche mit wässrigen Lösungen von Alkohol und Essigsäure angestellt, ebenso 1864 C. Musculus[2]). Diese Versuche zeigten in der That, dass jene gelösten Flüssigkeiten innerhalb gewisser Concentrationsgrenzen der Lösung eine sehr grosse Erniedrigung der Steighöhe des Wassers hervorriefen.

---

[1]) F. Zamminer, Jahresber. üb. d. Fortschr. d. Phys. 1857, 2.

[2]) Chem. Centr. 1864, S. 922.

Musculus hat ausserdem eine grössere Anzahl von Lösungen untersucht, und macht auf die interessante Thatsache aufmerksam, dass viele Körper die Steighöhe des Wassers sehr bedeutend herabzudrücken vermögen, andere dagegen dieselbe nur wenig ändern. Er theilt nach diesem Verhalten die Körper in capillar-active und inactive. Inactiv sind nach ihm Eiweiss, Gummi, Salze, Extractivstoffe und Zuckerarten, activ Alkohol nebst seinen, in Wasser löslichen Derivaten, darunter zusammengesetzte Aether, wie auch ferner »die Seife und Galle«. Da Musculus nur die für Alkohol und Essigsäure gefundenen Werthe veröffentlicht, das Hauptinteresse derartiger Untersuchungen aber gerade in einem systematisch vergleichenden Studium der Capillarwirkungen von Lösungen verwandter Körper liegen musste, so habe ich geglaubt, meine Arbeiten ausführen zu dürfen.

Die Eintheilung der in Wasser löslichen Stoffe auf Grund ihres Capillarverhaltens in 2 Klassen fand ich bis zu einem gewissen Grade gerechtfertigt. Mehr als 30 von mir untersuchte sehr concentrirte wässrige Lösungen der verschiedenartigsten anorganischen Salze zeigten in einer Capillare von 0.3416 mm Radius eine Steighöhe, die höchstens 5 bis 6 mm unter derjenigen des reinen Wassers lag. Ebenso verhielten sich die Basen Kali und Ammoniak, und die anorganischen Säuren, Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure, welche in 20 bis 40procentigen Lösungen die Steighöhe des Wassers in obiger Capillare über 7 mm hinaus nicht zu erniedrigen vermögen. Von den untersuchten organischen Stoffen gehören hierher Weinsäure und Citronensäure, von denen 40procentige Lösungen nur eine Differenz von 5 bis 6 mm hervorbringen, ferner Oxalsäure, Leucin, Natriumacetat, die Blutlaugensalze, Seignettesalz, Harnstoff und Rohrzucker. Diese sämmtlichen organischen Stoffe haben die gemeinsame Eigenschaft, bei gewöhnlicher Temperatur fest zu sein.

Dem gegenüber gehören zu den von Musculus als activ bezeichneten Stoffen alle von mir untersuchten organischen Flüssigkeiten (gegen 50), mit Ausnahme der mehrsäurigen Alkohole und Oxysäuren, welche, ebenso wie die Chloressigsäuren, Bromessigsäure und Acetamid den Uebergang zwischen den als activ und inactiv bezeichneten Körpern vermitteln. Es ist naturgemäss keine strenge Grenze zu ziehen zwischen jenen beiden Klassen von Körpern, und die Bezeichnungsweise von Musculus wohl auch nicht empfehlenswerth. Es ist aber höchst auffallend, dass der Aggregatzustand der zu lösenden Substanz das Capillarverhalten der Lösungen so wesentlich verschiedenartig beeinflusst.

Von allen untersuchten Lösungen organischer Flüssigkeiten wurde die Steighöhe in mehreren Concentrationen bestimmt, und es wurden meist Lösungen, welche gleiche Gewichte, theils aber auch solche, welche den Molekulargewichten entsprechende Mengen in gleichem

Volumen gelöst enthielten, mit einander in Beziehung gesetzt. Da in beiden Arten von Lösungen wesentlich dieselben Resultate erzielt wurden, und der mir in diesen Berichten bemessene Raum es nicht gestattet, alle gefundenen Werthe zu veröffentlichen, so seien in den folgenden Tabellen nur die Steighöhen von Lösungen der untersuchten Körper der Reihen der Alkohole, Aldehyde, Fettsäuren, Halogen-Essigsäuren und Säureester wiedergegeben, — soweit sie sich auf Lösungen beziehen, welche gleiche Gewichte in gleichem Volumen enthielten [1]).

In Col. I findet sich die Anzahl der in 100 ccm der Lösung von der Temperatur 23° C. enthaltenen Gramme Substanz. »h« bezeichnet die gefundenen Steighöhen, für welche der Meniscus nach dem üblichen Correctionsverfahren $= \frac{r}{3}$ in Rechnung gezogen ist. Unter »D« und »d« finden sich die Differenzen der Steighöhen der Lösungen von gleicher bez. verschiedener Concentration. Sämmtliche Werthe beziehen sich auf eine Capillare von 0.1557 mm Radius und wurden erhalten bei einer Zimmertemperatur von 22° C.

---

[1]) Es sei vorausgeschickt, dass naturgemäss bei meiner Bestimmungsmethode eine Genauigkeit, wie die, welche Schiff erzielte, nicht immer erreicht werden konnte. Auch ich fand, ähnlich wie Hagen, Frankenheim, Volkmann und andere Forscher (siehe Pogg. Ann. Bd. 67, S. 24; Bd. 37, S. 411; Bd. 101, S. 570 und Wiedemann Ann. N. F. 3 S. 191), dass durch die Schwankungen in den Capillaren beträchtliche Fehler entstehen können. Diese Schwankungen bestehen nach meinen Beobachtungen meist in allmählichen und plötzlichen Senkungen der Flüssigkeit, zuweilen aber auch in allmählichen Hebungen derselben. Ihre Grösse ist sehr verschieden, je nach der Natur der Lösung. Sie zeigte sich relativ gering in den Lösungen der Alkohole und Fettsäuren, sie war am grössten in der Reihe der Säureester. Die Angabe einiger Forscher, dass diese Schwankungen bei Beobachtung gewisser Vorsichtsmaassregeln, namentlich genügender Reinigung der Röhren zu vermeiden seien, fand ich nicht bestätigt. Durch mehrfache Wiederholung meiner sämmtlichen Beobachtungen, möglichst genauem Einhalten der Temperatur, und Anwendung enger Capillaren habe ich Werthe erzielt, die in Millimetern auf eine Capillare von 1 mm Radius berechnet, bis auf die 2. und 3. Decimale, und in den Lösungen der Ester bis auf die 1. und 2. richtig sein dürften. Volkmann's Vorschlage gemäss habe ich in Röhren verschiedener Weite gearbeitet, und die für dieselbe Lösung erhaltenen Werthe verglichen: ich fand jedoch die in der von mir benutzten engsten Röhre ($r = 0{,}1557$ mm) erhaltenen Resultate am zuverlässigsten, weshalb ich diese Werthe veröffentliche. Um Raum zu ersparen, sah ich mich genöthigt, die leicht mögliche Umrechnung auf ein Capillarrohr von 1 mm Radius nicht auszuführen.

Ueber den Bezug der zur Verwendung gelangten Präparate bemerke ich, dass dieselben fast sämmtlich aus der Kahlbaum'schen Fabrik bezogen wurden, und stets da, wo mir grössere Mengen zur Verfügung standen, auf ihre Reinheit geprüft wurden.

I. Anzahl der in 100ccm enthaltenen Gramme			Methylalkohol h	D		Aethylalkohol h	D		Propylalkohol h	D		Butylalkohol h		Isopropyl-alkohol h	D		Isobutylalkohol h	D		Isoamylalkohol h
20			61.05	12.34		48.71	13.64		35.07	—		—		35.50	—		—	—		—
	d	10.16			12.25			8.58			—		8.56			—			—	
10			71.21	10.25		60.96	17.31		43.65	—		—		44.06	—		—	—		—
	d	6.83			10.11			11.05			—		10.54			—			—	
5			78.01	6.67		71.37	16.67		54.70	16.24		38.46		54.60	14.57		40.03	—		—
	d	5.42			7.69			10.41			10.90		9.51			11.03			—	
2.5			83.46	4.40		79.06	13.95		65.11	15.75		49.36		64.11	13.05		51.06	—		—
	d	3.99			4.68			9.21			11.09		8.03			11 01			—	
$^5/_4$			87.45	3.71		83.74	9.42		74.32	13.87		60.45		72.14	10.07		62.07	16.50		45.57
	d	—			—			—			8.62		—			9.13			10.91	
$^5/_8$			—	—		—	—		—	—		69.07		—	—		71.20	14.72		56.48
	d	—			—			—			7.57		—			5.80			10.60	
$^5/_{16}$			—	—		—	—		—	—		76.64		—	—		77.06	9.98		67.08

I. Anzahl der in 100ccm enthaltenen Gramme			Ameisensäure h	D		Essigsäure h	D		Propionsäure h	D		Buttersäure h		Isobuttersäure h	D		Isovalerian-säure h	D		Capronsäure h
20			72.70	12.02		60.68	14.13		46.55	10.34		36.21		—	—		—	—		—
	d	6.46			7.93			7.21			3.57		—			—			—	
10			79.16	10.55		68.61	14.85		53.76	13.98		39.78		38 92	—		—	—		—
	d	5.31			7.45			9.31			8.68		7.83			—			—	
5			84.47	8.41		76.06	12.99		63.07	14.61		48.46		46.75	—		—	—		—
	d	2.44			5.39			7.49			8.69		7.91			—			—	
2.5			86.91	5.46		81.45	10.89		70.56	13.41		57.15		54.66	12.79		41.87	—		—
	d	2.14			3.65			7.00			9.92		9.91			11.19			—	
5/4			89.05	3.95		85.10	7.54		77.56	10.49		67.07		64.57	11.51		53.06	—		—
	d	—			—			—			7.49		7.99			8.71			—	
5/8			—	—		—	—		—	—		74.56		72.56	10.79		61.77	13.22		48.55
	d	—			—			—			5.54		6.02			8.68			10.04	
5/16			—	—		—	—		—	—		80.10		78.58	8.13		70.45	11.86		58.59

I. Anzahl der in 100ccm enthaltenen Gramme			Acetaldehyd h	D		Propylaldehyd h
20			57.66	—		—
	d	9.97			—	
10			67.63	—		—
	d	7.87			—	
5			75.50	12.98		62.52
	d	6.00			7.80	
2.5			81.50	11.18		70.32
	d	4.04			7.41	
5/4			85.54	7.81		77.73

I. Anzahl der in 100ccm enthaltenen Gramme			Monobromessigsäure h	D		Monochloressigsäure h	D		Dichloressigsäure h	D		Trichloressigsäure h
20			64.66	0.11		64.55	8.98		55.57	0.07		55.50
	d	8.59			8.01			9.55			11.10	
10			73.25	0.69		72.56	7.44		65.12	—1.48		66.60
	d	8.23			7.55			10.03			9.16	
5			81.48	1.37		80.11	4.96		75.15	—0.61		75.76
	d	4.59			4.97			7.41			8.09	
2.5			86.07	0.99		85.08	2.52		82.56	—1.29		83.85

I. Anzahl der in 100ccm enthaltenen Gramme			Methylformiat h	D		Aethylformiat h	D		Propylformiat h	D		Isobutylformiat h	D		Isoamylformiat h
20	d	17.75	45.13	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	d	11.18	62.88	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	d	6.88	74.06	13.50	8.61	60.56	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2.5	d	4.82	80.94	11.77	9.88	69.17	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5/4	d	2.98	85.76	6.71	4.93	79.05	15.91	11.22	63.14	—	—	—	—	—	—
5/8	d	—	88.74	4.76	—	83.98	9.62	7.75	74.36	10.01	10.70	64.35	—	—	—
5/16	d	—	—	—	—	—	—	—	82.11	7.06	8.39	75.05	14.03	10.09	61.02
5/32			—	—	—	—	—	—	—	—		83.44	12.33		71.11

I. Anzahl der in 100ccm enthaltenen Gramme			Methylacetat h	D		Aethylacetat h	D		Propylacetat h	D		Isobutylacetat h
20			40.07	—		—	—		—	—		—
	d	13.45			—			—			—	
10			53.52	—		—	—		—	—		—
	d	10.06			—			—			—	
5			63.58	15.10		48.48	—		—	—		—
	d	8.58			11.49			—			—	
2.5			72.16	12.19		59.97	—		—	—		—
	d	7.01			8.69			—			—	
5/4			79.17	10.51		68.66	13.22		55.44	—		—
	d	—			6.99			10.21			—	
5/8			—	—		75.65	10.00		65.65	—		—
	d	—			5.52			7.75			—	
5/16			—	—		81.17	7.77		73.40	8.84		64.56
	d	—			—			7.01			7.11	
5/32			—	—		—	—		80.41	8.74		71.67

I. Anzahl der in 100ccm enthaltenen Gramme			Methylpropionat h	D		Aethylpropionat h	D		Propylpropionat h
2.5			60.97	—		—	—		—
	d	8.69			—			—	
5/4			69.66	11.09		58.57	—		—
	d	7,71			11.40			—	
5/8			77.37	7.40		69.97	—		—
	d	5.44			7.13			—	
5/16			82.81	5.71		77.10	12.00		65.10
	d	—			5.96			6.98	
5/32			—	—		83.06	10.98		72.08

I. Anzahl der in 100ccm enthaltenen Grammme			Methylbutyrat h	D		Aethylbutyrat h
5/4			55.87	—		—
	d	12.29			—	
5/8			68.16	—		—
	d	7.88			—	
5/16			76.04	10.44		65.60
	d	6,42			7.45	
5/32			82.46	9.41		73.05

Aus den Tabellen ist zu folgern:

1. Die Steighöhe der Lösung eines Körpers nimmt ab mit wachsender Concentration, und zwar sind bei gleichartiger Zunahme derselben die Differenzen der Steighöhen nicht gleich: sie wachsen und nehmen wieder ab (sie bilden eine Curve mit einem Maximum).

2. In einer homologen Reihe nehmen die Steighöhen ab mit wachsendem Molekulargewicht. Die Differenzen der Steighöhen erreichen — mit wachsendem Molekulargewicht — in concentrirteren Lösungen früher die Maximalhöhe als in dem verdünnteren.

3. Isomere Körper, auch von verwandter Constitution, haben in gleich concentrirten Lösungen nicht nothwendig gleiche Steighöhen.

Schon aus Mendelejeff's Arbeit folgt, dass einem gleichen Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung nicht ein gleicher Unterschied der Steighöhen entspricht. Dasselbe gilt auch für Lösungen. Es verdient dies hervorgehoben zu werden, namentlich als hiernach zwischen Lösungen von Salzen und organischen Flüssigkeiten keine Analogie besteht, insofern das von C. A. Valson[1]) für die Salzlösungen aufgestellte »Modulgesetz« Gültigkeit hat.

R. Schiff hat in seiner oben citirten Arbeit eine grössere Zahl isomerer Substanzen, namentlich auch die Säureester, auf ihr Capillarverhalten untersucht. Er findet Beziehungen zwischen den Siedepunkten verwandter Isomeren und ihren Steighöhen; da aber die Abweichungen der Steighöhen jener isomeren Stoffe so gering sind, dass sie nicht die Fehlergrenze überschreiten, so stellt er als annäherungsweise gültig den Satz auf: »dass für isomere Substanzen die Anzahl der gehobenen

[1]) C. A. Valson, Compt. rend. 70, 1040.

Moleküle die gleiche sei«. Die Tabelle der von mir untersuchten Säureester zeigt, dass jenes Gesetz für Lösungen von Isomeren keine Gültigkeit hat.

Sämmtliche Formiate haben in den concentrirteren Lösungen niedrigere Steighöhen wie die ihnen isomeren Ester. Dieser Unterschied ist namentlich in den concentrirtesten Lösungen so ausserordentlich gross, dass er die Fehlergrenze bei Weitem überschreitet und eine bequeme Unterscheidung jener Isomeren ermöglicht. So liegt beispielsweise für eine 10procentige Lösung von Aethylformiat die Steighöhe in Bezug auf eine Capillare von 0.1557 mm Radius gegen 12 mm tiefer wie die des Methylacetats. Augenscheinlich steht jene Eigenschaft der Formiate in innigstem Zusammenhange mit ihrer schwereren Löslichkeit in Wasser. Nach meinen Bestimmungen ist das Aethylformiat löslich in 9 Theilen Wasser von 22° C.; dagegen Methylacetat schon in 3 Theilen; Propylformiat löst sich in 46 Theilen, Aethylacetat und Methylpropionat in 17—20 Theilen; Isobutylformiat ist löslich in 99 Theilen, Propylacetat, Aethylpropionat und Methylbutyrat in 55 bis 65 Theilen; Isoamylformiat endlich löst sich in 325 Theilen, dagegen Isobutylacetat, Propylacetat und Aethylbutyrat in 190—210 Theilen. Ein solcher Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Capillaritätsconstanten wurde gleichfalls nachgewiesen für Lösungen von Propylaldehyd und Aceton, Buttersäure und Isobuttersäure, für normalen Butylalkohol, Isobutylalkohol und Trimethylcarbinol, wie auch für Isoamylalkokol und Dimethyläthylcarbinol.

Danach ist es mir sehr wahrscheinlich, dass in gleich concentrirten Lösungen verwandter Isomeren (wie auch homologer Körper) stets Löslichkeit der gelösten Substanz und Cohäsion der Lösung in direktem Verhältnisse zu einander stehen, — ein Satz, der an sich nichts Auffallendes hat und wohl auch noch der Verallgemeinerung fähig ist.

Es ist erlaubt, an Stelle der Steighöhe das Produkt aus Steighöhe und specifischem Gewichte zu setzen, welches nach der üblichen Anschauung der Grösse der Cohäsion entspricht, denn die Unterschiede der specifischen Gewichte der hier in Betracht kommenden Lösungen sind zu gering, als dass durch die Multiplikation die Relation der Steighöhen wesentlich geändert würde.

Die in obigen Tabellen angeführten Werthe beziehen sich auf Lösungen, welche gleiche Gewichte in gleichem Volumen gelöst enthalten. Es giebt daher — für dieselbe Concentration — das Verhältniss der Steighöhen gleichzeitig das Verhältniss der gehobenen Gewichte der gelösten Substanzen an. Wird das Verhältniss der gehobenen Gewichte der gelösten Körper für die verschiedenen Concen-

trationen gesucht, so wird es nur erforderlich sein, eine, etwa die stärkste Concentration = 1 zu setzen, und die für die übrigen Concentrationen erhaltenen Steighöhen durch den Grad der Verdünnung zu dividiren.

Auch wird durch die für die Steighöhen angegebenen Zahlen meist sehr annähernd das relative Gewicht der capillar gehobenen Flüssigkeitsvolumina bezeichnet, welches als Maass der inneren Flüssigkeitscohäsion betrachtet zu werden pflegt. Obwohl ich die specifischen Gewichte fast sämmtlicher von mir untersuchter Lösungen genommen habe, sehe ich von einer Publikation aller dieser Werthe ab, zumal, wie erwähnt, das Verhältniss der Grössen h . s von dem der Steighöhen h meist nicht sehr abweicht. Es möge genügen, wenn ich nur für die Lösungen der Halogen-Essigsäuren die Werthe der Capillaritätscoëfficienten h . s veröffentliche, da hier die relativ grösste Differenz zwischen h und h . s stattfindet. Die Werthe h und s beziehen sich auf Lösungen von 5 Gewichtstheilen im Vol. 100. Die specifischen Gewichte wurden bei 22° genommen und auf Wasser von 4° bezogen.

	h	s	h . s
Monochloressigsäure . . .	80.11	1.0152	81.33
Dichloressigsäure	75.15	1.0201	76.66
Trichloressigsäure	75.76	1.0224	77.46
Monobromessigsäure . . .	81.48	1.0245	83.48

Wesentlicher Zweck meiner Untersuchungen war die Feststellung von Beziehungen der Capillaritätsphänomene zur Constitution der Verbindungen. Ich stelle in folgender Uebersicht die Ergebnisse der nach dieser Richtung hin gemachten Versuche zusammen, soweit dieselben nicht schon in den Tabellen S. 2298 bis 2303 gegeben wurden. Die angegebenen Werthe gelten hier für die genannte Capillare von 0.1557 mm R.; die Beobachtungstemperatur war 22° C. In Col. I findet sich die Anzahl der in 1 Liter der Lösung (Temp. = 23° C.) enthaltenen Gramme Substanz:

I. 1 L. Lösung enthält in Grammen		h	I. 1 L. Lösung enthält in Grammen		h
100	Propionsäure	53.76	50	Acetaldehyd	75.50
100	Milchsäure	71.51	50	Paraldehyd	58.36
100	Buttersäure	39.78	50	Propylaldehyd	62.52
100	Isobuttersäure	38.92	50	Aceton	71.47
100	Oxyisobuttersäure	68.11	50	Allylalkohol	66.46
100	Aethylalkohol	60.96	12.5	Propylalkohol	74.32
100	Aethylenalkohol	85.84	12.5	Allylalkohol	81.57
100	Propylalkohol	43.65	12.5	Propylacetat	55.44
100	Isopropylalkohol	44.06	12.5	Allylacetat	64.25
100	Glycerin	90.03	40	Diäthylamin	56.73
12.5	Norm. Butylalkohol	60.45	40	Triäthylamin	41.26
12.5	Isobutylalkohol	62.07	40	Propionitril	63.19
12.5	Trimethylcarbinol	68.11	40	Aethyläther	53.33
12.5	Isoamylalkohol	45.57	20	Oxaläther	64.27
12.5	Dimethyläthylcarbinol	60.02	5	Mercaptan	85.30
			20	Anilin	66.45
			2.5	Benzaldehyd	83.33

Es ergiebt sich aus obiger Zusammenstellung zunächst, dass die Atomverkettung auf die Steighöhen einen sehr bedeutenden Einfluss ausübt.

R. Schiff hat höchst auffallende Beziehungen zwischen der von ihm aufgestellten Capillaritätsconstanten $N = 1000 \frac{a^2 s}{m}$ [1]) und der empirischen Molekularformel gefunden, derart, dass er aus dieser Formel die Grösse jener Constanten annähernd berechnen kann, ohne auf die innere Constitution des Körpers wesentliche Rücksicht nehmen zu müssen. Es würden demnach hier nicht sehr abweichende Gesetzmässigkeiten gelten von denen, welche uns für Molekularvolumen und Brechungsvermögen durch die Entdeckungen von Kopp bez. Landolt bekannt geworden sind. Zumal die Steighöhen der von Schiff untersuchten

[1]) a^2 bezeichnet die Steighöhe in einem Rohre von 1mm R.; s das specifische Gewicht und m das Molekulargewicht.

isomeren Verbindungen meist nur sehr geringe Differenzen zeigen, so schliesst Schiff aus seinen Versuchen, dass die Atomverkettung auf die Grösse der Constanten N einen nur untergeordneten Einfluss habe. Sollte sich bei dem weiteren Studium jener Gesetzmässigkeiten von Seiten Schiff's diese Folgerung als haltbar erweisen, so würde es allerdings als höchst bemerkenswerth bezeichnet werden müssen, dass die Atomverkettung in Bezug auf das Capillarverhalten von Lösungen eine grosse Rolle spielt, dagegen auf das der gelösten Stoffe bezogen, nur untergeordnet wirkt. Es scheint mir aber, dass jene Folgerung Schiff's ein wenig zu weit gehend ist, und dass die Lagerungs- und Bindungsverhältnisse der Atome mindestens eben so sehr in Betracht kommen wie in den Gesetzen über Molekularvolumen und Brechungsvermögen.

Die wesentlichsten Folgerungen, welche ich aus meinen bisherigen Beobachtungen über den Zusammenhang zwischen Capillaritätserscheinungen und Constitution glaube ziehen zu dürfen, fasse ich kurz zusammen. Eine Erhöhung der Steighöhe findet statt:

1. beim Uebergange von der Reihe der Alkohole zu der der Aldehyde und der Fettsäurereihe;
2. von den Fettsäuren zu den Oxysäuren;
3. von den einsäurigen zu den 2- und 3säurigen Alkoholen;
4. von den normalen und Isoalkoholen zu den tertiären Alkoholen;
5. von den Estern der Ameisensäure zu den isomeren Estern der höheren Fettsäuren;
6. von den Verbindungen der Propylreihe zu denen der Allylreihe.

Das Capillarverhalten des Propylaldehyds zum Aceton macht es wahrscheinlich, dass die Aldehyde allgemein niedrigere Steighöhen haben wie die isomeren Ketone. Ebenso folgt mit grosser Wahrscheinlichkeit aus dem Capillarverhalten der untersuchten halogenirten Essigsäure, dass stets eine Erhöhung der Steighöhe stattfindet beim Eintritt eines Atoms der Halogene in die Kohlenwasserstoffgruppe der Fettsäuren. Einigermaassen auffällig erscheint es jedoch, dass der Eintritt des 2ten und 3ten Chloratoms in die Methylgruppe der Essigsäure eine beträchtliche Erniedrigung hervorbringt, die aber bei der Dichloressigsäure ein wenig grösser ist wie bei der Trichloressigsäure. Die Aldehyde zeigen in den concentrirteren Lösungen eine niedrigere Steighöhe wie die entsprechenden Fettsäuren, dagegen liegt in den verdünnten Lösungen ein umgekehrtes Verhalten vor. Ebenso ist die Steighöhe der normalen Alkohole — wenigstens in den concentrirteren Lösungen — geringer als die der Isoalkohole. Während in den

untersuchten Concentrationen die Werthe für die Steighöhe des Isobutylalkohols sämmtlich grösser sind wie die des normalen Butylalkokols, gilt dies — wie 5 Versuchsreihen übereinstimmend ergeben haben — für die Propylalkohole nur in den grösseren Concentrationen. Schliesslich sei noch hervorgehoben der relativ hohe Werth für die Steighöhen der Lösungen von Anilin und Benzaldehyd.

Dass die Steighöhen zu den Molekulargewichten in naher Beziehung stehen, konnte mir gleich beim Beginn meiner Untersuchungen nicht entgehen. Zur näheren Feststellung derselben theilte ich die Steighöhen durch die Molekulargewichte und erhielt so Werthe: $\frac{h}{m}$, welche der von Schiff mit so grossem Erfolge aufgestellten Constanten $N = 1000 \frac{a^2 s}{m}$ im Wesentlichen entsprachen. Wie jene Constanten N, so geben auch — bei derselben Concentration — die Werthe $\frac{h}{m}$ das Verhältniss an zwischen der Anzahl der gehobenen Moleküle der gelösten Substanzen.

In der folgenden Zusammenstellung gebe ich die Werthe $\frac{h}{m}$ für die Lösungen wesentlich derjenigen Körper, deren Steighöhen ich in den Tabellen S. 2298 bis 2303 veröffentlicht habe. Unter »D« finden sich die Differenzen dieser Werthe für die horizontal nebeneinander gestellten Lösungen (siehe Tabellen S. 2309 u. f.).

Vergleicht man die angegebenen Differenzen in horizontaler Richtung mit einander, so zeigen sich beträchtliche Unterschiede in ihrer Grösse, derart, dass in einer homologen Reihe eine Abnahme mit steigendem Molekulargewicht erfolgt. Dagegen sind die Differenzen für die Lösungen je zweier Körper in den angegebenen verschiedenen Concentrationen gleich oder nahezu gleich; in anderen Worten: diese Differenzen bilden eine Curve, die wegen ihrer ausserordentlich geringen Krümmmung in der Nähe ihres Maximums als gerade Linie angesehen werden darf.

Es gilt daher für Lösungen homologer, und — wie die Tabellen lehren — auch vieler anderen verwandten Körper innerhalb gewisser Concentrationen das Gesetz:

Die Differenz der Quotienten aus Steighöhe und Molekulargewicht ist für die Lösungen je zweier Körper eine nur von der relativen Grösse der Concentrationen abhängige Constante.

I. Anzahl der in 100 ccm enthaltenen Gramme	Methylalkohol $\frac{h}{m}$	D	Aethylalkohol $\frac{h}{m}$	D	Propylalkohol $\frac{h}{m}$	D	Butylalkohol $\frac{h}{m}$	Isopropylalkohol $\frac{h}{m}$	D	Isobutylalkohol $\frac{h}{m}$	D	Isoamylalkohol $\frac{h}{m}$
20	1.908	0.849	1.059	0.475	0.584	—	—	0.592	—	—	—	—
10	2.225	0.900	1.325	0.597	0.728	—	—	0.734	—	—	—	—
5	2.439	0.888	1.551	0.639	0.912	0.392	0.520	0.910	0.369	0.541	—	—
2.5	2.608	0.889	1.719	0.634	1.085	0.418	0.667	1.069	0.379	0.690	—	—
5/4	2.733	0.913	1.820	0.581	1.239	0.422	0.817	1.202	0.363	0.839	0.321	0.518
5/8	—	—	—	—	—	—	0.933	—	—	0.962	0.320	0.642
5/16	—	—	—	—	—	—	1.036	—	—	1.041	0.279	0.762

I. Anzahl der in 100 ccm enthaltenen Gramme	Ameisensäure $\frac{h}{m}$	D	Essigsäure $\frac{h}{m}$	D	Propionsäure $\frac{h}{m}$	D	Buttersäure $\frac{h}{m}$	D	Isobuttersäure $\frac{h}{m}$	D	Isovaleriansäure $\frac{h}{m}$	D	Capronsäure $\frac{h}{m}$
20	1.580	0.569	1.011	0.382	0.629	0.218	0.411	—	—	—	—	—	—
10	1.721	0.577	1.144	0.418	0.726	0.274	0.452	0.010	0.442	—	—	—	—
5	1.836	0.568	1.268	0.416	0.852	0.301	0.551	0.020	0.531	—	—	—	—
2.5	1.889	0.531	1.358	0.404	0.954	0.305	0.649	0.028	0.621	0.211	0.410	—	—
5/4	1.936	0.518	1.418	0.370	1.048	0.286	0.762	0.028	0.734	0.214	0.520	—	—
5/8	—	—	—	—	—	—	0.847	0.022	0.825	0.219	0.606	0.195	9.411
5/16	—	—	—	—	—	—	0.910	0.017	0.893	0.202	0.691	0.192	0.499

I. Anzahl der in 100 ccm enthaltenen Gramme	Acetaldehyd $\frac{h}{m}$	D	Propylaldehyd $\frac{h}{m}$
20	1.310	—	—
10	1.537	—	—
5	1.716	0.638	1.078
2.5	1.852	0.640	1.212
5/4	1.944	0.604	1.340

I. Anzahl der in 100 ccm enthaltenen Gramme	Monobromessigsäure $\frac{h}{m}$	D	Monochloressigsäure $\frac{h}{m}$	D	Dichloressigsäure $\frac{h}{m}$	D	Trichloressigsäure $\frac{h}{m}$
20	0.465	0.218	0.683	0.252	0.431	0.092	0.339
10	0.527	0.241	0.768	0.263	0.505	0.098	0.407
5	0.586	0.262	0.848	0.265	0.583	0.120	0.463
2.5	0.619	0.281	0.900	0.260	0.640	0.127	0.513

I. Anzahl der in 100 ccm enthaltenen Gramme	Propylalkohol $\frac{h}{m}$	D	Allylalkohol $\frac{h}{m}$
20	0.584	0.173	0.757
10	0.728	0.216	0.944
5	0.912	0.234	1.146
2.5	1.085	0.208	1.293
5/4	1.239	0.167	1.406

I. Anzahl der in 100 ccm enthaltenen Gramme	Propylacetat $\frac{h}{m}$	D	Allylacetat $\frac{h}{m}$
5/4	0.544	0.099	0.643
5/8	0.644	0.081	0.725
5/16	0.720	0.082	0.802

I. Anzahl der in 100 ccm enthaltenen Gramme	Trimethylcarbinol $\frac{h}{m}$	D	Dimethyläthylcarbinol $\frac{h}{m}$
2.5	0.810	0.209	0.601
5/4	0.920	0.238	0.682
5/8	1.001	0.228	0.773

I. Anzahl der in 100 ccm enthaltenen Grammo	Methylformiat $\frac{h}{m}$	D	Aethylformiat $\frac{h}{m}$	D	Propylformiat $\frac{h}{m}$	D	Isobutylformiat $\frac{h}{m}$	D	Isoamylformiat $\frac{h}{m}$
20	0.752	—	—	—	—	—	—	—	—
10	1.048	—	—	—	—	—	—	—	—
5	1.234	0.416	0.818	—	—	—	—	—	—
2.5	1.349	0.414	0.935	—	—	—	—	—	—
5/4	1.429	0.361	1.068	0.351	0.717	—	—	—	—
5/8	1.479	0.344	1.135	0.290	0.845	0.214	0.631	—	—
5/16	—	—	—	—	0.933	0.197	0.736	0.219	0.517
5/32	—	—	—	—	—	—	0.818	0.215	0.603

I. Anzahl der in 100 ccm enthaltenen Grammo	Methylacetat $\frac{h}{m}$	D	Aethylacetat $\frac{h}{m}$	D	Propylacetat $\frac{h}{m}$	D	Isobutylacetat $\frac{h}{m}$
20	0.541	—	—	—	—	—	—
10	0.723	—	—	—	—	—	—
5	0.859	0.308	0.551	—	—	—	—
2.5	0.975	0.294	0.681	—	—	—	—
5/4	1.070	0.290	0.780	0.236	0.544	—	—
5/8	—	—	0.860	0.216	0.644	—	—
5/16	—	—	0.922	0.222	0.720	0.173	0.547
5/32	—	—	—	—	0.788	0.181	0.607

I. Anzahl der in 100 ccm enthaltenen Grammo	Methylpropionat $\frac{h}{m}$	D	Aethylpropionat $\frac{h}{m}$	D	Propylpropionat $\frac{h}{m}$
2.5	0.693	—	—	—	—
5/4	0.792	0.218	0.574	—	—
5/8	0.879	0.193	0.686	—	—
5/16	0.941	0.185	0.756	0.204	0.552
5/32	—	—	0.814	0.203	0.611

I. Anzahl der in 100 ccm enthaltenen Gramme	Methylbutyrat $\frac{h}{m}$	D	Aethylbutyrat $\frac{h}{m}$
$^5/_4$	0.548	—	—
$^5/_8$	0.668	—	—
$^5/_{16}$	0.745	0.189	0.556
$^5/_{32}$	0.808	0.189	0.619

Die Grenzen der Concentration, innerhalb deren dies Gesetz annähernd gilt, sind im Allgemeinen die, in welchen die Lösungen die grösste capillare Aktivität besitzen, d. h. in welchem die Unterschiede der Steighöhen am beträchtlichsten sind. Genauere Gültigkeit kann das Gesetz nur innerhalb engerer Grenzen beanspruchen. Diese letzteren Grenzen hängen ab in erster Linie von dem Molekulargewichte des gelösten Körpers; und zwar nimmt der Concentrationsgrad, innerhalb dessen das Gesetz am genauesten gilt, für Lösungen von Körpern einer Reihe ab mit wachsendem Molekulargewicht.

So ist aus der Tabelle ersichtlich, dass das Maximum der Gültigkeit liegt: für aufeinander bezogene Werthe von Ameisensäure und Essigsäurelösungen innerhalb 20—5 procentiger, für Essigsäure und Propionsäurelösungen innerhalb 10—2.5 procentiger Concentration, für Propionsäure und Buttersäurelösungen sind die ungefähren Concentrationsgrenzen 5—2.5 pCt., für Isobuttersäure und Isovaleriansäurelösungen 2.5—$^5/_8$ pCt., und endlich für Isovaleriansäure und Capronsäurelösungen $^5/_8$—$^5/_{16}$ pCt.

Obiges Gesetz bezieht sich nicht nur auf Lösungen, welche in der Volumeinheit gleiche Gewichtsmengen enthalten. Vielfache Versuche haben festgestellt, dass es stets dann Gültigkeit hat, wenn in den in Beziehung gesetzten Lösungen das Verhältniss der in der Raumeinheit befindlichen beliebigen Gewichte beim Wechsel der Concentration bewahrt bleibt. Nehme ich beispielsweise die Steighöhen von Lösungen, in deren jeder beliebige Gewichte homologer Substanzen gelöst sind, so wird die Differenz der Quotienten aus Steighöhe und Molekulargewicht gleich oder nahezu gleich sein dem entsprechenden Werthe, welcher erhalten wird bei gleicher Vermehrung oder Verminderung der Concentration jener Lösungen.

Die Grösse jener Differenzen ist — insofern es sich um Lösungen handelt, welche gleiche Gewichte in gleichem Volumen gelöst enthalten, fast ausschliesslich abhängig von der Natur der Lösung, vielleicht

auch nur von der der gelösten Substanz. Sie ist innerhalb der angegebenen Grenzen unabhängig von der absoluten Concentration und wird nur sehr minimal oder gar nicht beeinflusst von der Temperatur. Sie scheint mir aus diesen Gründen geeignet zu sein, als Capillaritätsconstante aufgestellt zu werden. Ich würde vorschlagen, die Werthe $\frac{h}{m}$ auf den Werth des ersten Gliedes einer homologen Körperreihe zu beziehen und die so erhaltenen Differenzen, auf eine Capillare von 1 mm Radius berechnet, als »specifische Capillaritätsconstante« zu bezeichnen.

Die Umrechnung dieser Constanten auf ein Normalrohr von 1 mm Radius ist sehr einfach.

Sind h und h' die Steighöhen gleich concentrirter Lösungen von homologen Körpern mit den bezüglichen Molekulargewichten m und m' in einem Rohre von r Millimeter Radius, H und H' die Steighöhen derselben Lösungen in einem Rohre von R mm Radius, sind c und C die bezüglichen Differenzen der Quotienten aus Steighöhe und Molekulargewicht, so gelten die Gleichungen:

$$\frac{h}{m} - \frac{h'}{m} = c \quad \text{und} \quad \frac{H}{m} - \frac{H'}{m'} = C.$$

Aus der Combination dieser Gleichungen mit den Gleichungen:

$$\frac{h}{H} = \frac{h'}{H'} = \frac{R}{r} \text{ folgt leicht: } C : c = r : R \text{ d. h.}$$

Jene Constanten verhalten sich umgekehrt wie die Radien. Durch Versuche wurde die Gleichung, wie zu erwarten war, bestätigt gefunden.

Wird die stärkste Concentration = 1 gesetzt und die Werthe $\frac{h}{m}$ der übrigen Concentrationen durch den Grad der Verdünnung dividirt, so erhält man Zahlen, welche das Verhältniss angeben zwischen den gehobenen Molekülen sowohl derselben als auch der verschiedenen gelösten Stoffe beim Wechsel der Concentration. Es ist leicht einzusehen, dass die Differenzen der so erhaltenen Werthe $\frac{h}{m}, \frac{h}{2m}, \frac{h}{4m} \ldots$ und $\frac{h'}{m'}, \frac{h'}{2m'}, \frac{h'}{4m'} \ldots$ sich verhalten wie $1 : \frac{1}{2} : \frac{1}{4} \ldots$. Von obigem Gesetz ist daher der Specialfall abzuleiten:

Die Differenzen der gehobenen Molekülzahlen der gelösten Stoffe verhalten sich wie die Concentrationen der Lösung.

Die Discussion der Gleichung $\frac{h}{m} - \frac{h'}{m'} = c$ giebt uns Aufschluss über die Abhängigkeit der Grösse c von Steighöhe und Molekulargewicht.

Diese Grösse c kann eliminirt werden.

Sind h_α und h_α' die Steighöhen der Lösungen eines Körpers, dessen Molekulargewicht = m ist, in verschiedenen Concentrationen, h_β und h_β' die Steighöhen der Lösungen eines ihm verwandten Körpers mit dem Molekulargewicht m', in denselben Concentrationen, so gilt, vorausgesetzt, dass auf diese Lösungen das Gesetz S. 2308 anwendbar ist, die Gleichung:

$$\frac{h_\alpha}{m} - \frac{h_\alpha'}{m'} = \frac{h_\beta}{m} - \frac{h_\beta'}{m'}, \text{ aus welcher folgt:}$$

$$\frac{h_\alpha - h_\alpha'}{h_\beta - h_\beta'} = \frac{m}{m'}, \text{ in Worten:}$$

Die Steighöhenunterschiede der Lösungen je eines Körpers in verschiedenen, aber entsprechend gleichen Concentrationen verhalten sich wie die Molekulargewichte der gelösten Körper.

Dieser Satz ermöglicht es, das Molekulargewicht eines Körpers zu berechnen aus dem Molekulargewichte eines ihm homologen oder verwandten Körpers und den Steighöhen der Lösungen beider Körper.

Die Tabellen S. 2298 bis 2303 zeigen, dass innerhalb derjenigen Concentrationen, für welche das Gesetz Seite 2308 gilt, obige Proportion erfüllt wird.

In der folgenden Uebersicht gebe ich als Beispiel die Werthe für die berechneten Molekulargewichte der Fettsäuren mit Hülfe der in den Tabellen S. 2299 angegebenen Differenzen d. In Columne I findet sich diejenige Concentration, innerhalb deren das Gesetz S. 2308 die genaueste Gültigkeit hat.

I. Concentrationsgrad:		
20—5 pCt.	Ameisensäure, Essigsäure,	Mol.-Gew. d. Essigsäure 60, ber. 60.
10—5 »	Essigsäure, Propionsäure,	Mol.-Gew. d. Propionsäure 74, ber. 75.
5—2,5 »	Propionsäure, Buttersäure,	Mol.-Gew. d. Buttersäure 88, ber. 86.
2,5—5/8 »	Isobuttersäure, Isovaleriansäure,	Mol.-Gew. d. Isovaleriansäure 102, ber. 98.
5/8—5/16 »	Isovaleriansäure, Capronsäure,	Mol.-Gew. d. Capronsäure 118, ber. 118.

Es sei bemerkt, dass auch in den anderen Reihen relativ genaue Zahlen erhalten werden. Doch ist diese Berechnung nur ausführbar innerhalb der Concentrationsgrenzen, in welchen das Gesetz S. 2308 die genaueste Gültigkeit hat. Es ist hier zu bedenken, dass durch die Multiplication mit m eine erhebliche Vergrösserung der Fehler in den Differenzen der Steighöhen eintritt.

Die Diskussion der Gleichung $\frac{m}{m_1} = \frac{h_\alpha - h_{\alpha_1}}{h_\beta - h_{\beta_1}}$ giebt uns die Steighöhen als Funktionen der Molekulargewichte. Für verwandte Isomere sind die Differenzen der Steighöhen gleich gross. Dass dies zutrifft, ist namentlich ersichtlich aus der Tabelle der Ester. Doch sind die Formiate aus den oben besprochenen Gründen auszunehmen.

Wenn $h_{\alpha_{11}}$ und $h_{\beta_{11}}$ die Steighöhen bei einer 3. Concentration bezeichnen, so gilt die Gleichung: $\frac{h_\alpha - h_{\alpha_1}}{h_\beta - h_{\beta_1}} = \frac{h_\alpha - h_{\alpha_{11}}}{h_\beta - h_{\beta_{11}}}$, eine Gleichung, deren Sinn leicht verständlich ist.

Es sei mir schliesslich gestattet, auf die praktische Seite meiner Versuche hinzudeuten.

Schon Valson und Musculus machen darauf aufmerksam, dass das »Capillarimeter« sehr wohl Anwendung in der Alkoholometrie finden könne. Demgemäss construirte Reynolds[1]) einen von ihm als »Lignometer« bezeichneten Apparat, der im wesentlichen aus einer Capillare bestand, welche die empirisch berechneten Alkoholprocente angab. Durch eigene Versuche fand ich bestätigt, dass namentlich in alkoholarmen Flüssigkeiten, wie in den Weinen, mittelst einer Capillarröhre weit genauere Resultate erzielt werden wie mit Aräometern, specifischen Wagen und Vaporimetern. Da man direkt, worauf schon Musculus aufmerksam machte, ohne wesentliche Fehler zu begehen, die Alkoholbestimmung im Weine selbst vornehmen kann, so ist auch die Zeitdauer einer Alkoholbestimmung mittelst Capillarröhre weit geringer als die, welche bei der Anwendung der übrigen Methoden erforderlich ist.

Wie in den Alkohollösungen, so ist auch in den Lösungen aller anderen »aktiven Stoffe« leicht mittelst des Capillarimeters der Procentgehalt an gelöster Substanz zu bestimmen, und ich zweifle nicht, dass es viele Fälle in der analytischen Chemie giebt, wo das Capillarrohr nach dieser Richtung hin in quantitativer Beziehung wesentliche Dienste leisten könnte. Ueber die Empfindlichkeit der Methode wurden Versuche angestellt mit wässrigen Lösungen von Jsobutylbutyrat und Isoamylisovalerianat. In einer Capillare von 0.34 mm Radius war

[1]) Jahresber. d. Chemie von Will 1867, S. 14.

ersterer Körper noch in $^1/_{15000}$, letzterer in $^1/_{60000}$ Verdünnung mit grösster Sicherheit nachweisbar.

Auch qualitativ ermöglicht die Steighöhe leicht eine Erkennung organischer Körper, von denen man weiss, welcher Reihe sie angehören. So zeigte beispielsweise eine Flüssigkeit, deren Geruch stark an Buttersäure erinnerte, in der Capillare nahezu die Steighöhe der Ameisensäure. Durch die Siedepunktscontrole erwies sie sich als Ameisensäure, der geringe Mengen Buttersäure beigemengt waren. Es ist in solchen Fällen stets leicht möglich, mittelst der Capillarröhre über den Grad der Reinheit eines Präparats zu entscheiden. Doch wird die Capillarimetrie nach dieser Richtung hin wegen der meist besser ausführbaren Siedepunktsbestimmungen nur eine zweite Rolle spielen können. Dagegen möchte ich da, wo etwa Mangel an Substanz eine Siedepunktsbestimmung unmöglich macht, besonders aber in den vielen Fällen, wo die Siedepunktsbestimmung keine Entscheidung liefern kann, auf die vorzügliche Anwendbarkeit des Capillarrohrs aufmerksam machen. Ich denke hierbei namentlich an die vielen Isomeren, deren Siedepunkt gleich oder nahezu gleich ist. So sind beispielsweise die Formiate mit Leichtigkeit zu unterscheiden von den isomeren Estern, und zwar ist dies Verhalten in der Capillare ein wesentliches Unterscheidungsmerkmal dieser isomeren Ester.

Schliesslich sei noch erwähnt die Anwendbarkeit der Capillarröhre zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeiten und Affinitätsconstanten. Es soll ein wesentlicher Theil meiner Aufgabe sein, meine Arbeiten nach dieser Richtung hin fortzusetzen. Zunächst jedoch werde ich meine Versuche ausdehnen auf wässrige Salzlösungen und Lösungen organischer Substanzen in verdünnten Alkoholen, wobei ich namentlich auf die isomeren Verhältnisse in der aromatischen Reihe Rücksicht nehmen werde [1]).

Bonn, Laboratorium des Hrn. Prof. Freytag.

---

[1]) Es muss hier noch eine Arbeit von Duclaux (Ann. chim. et phys. 1878) Erwähnung finden, die mir leider nicht rechtzeitig zu Gebote stand, um sie in meiner Arbeit berücksichtigen zu können.

Duclaux hat mittelst der hier nicht näher zu beschreibenden Methode des »Tropfenzählens« wässrige Lösungen von Alkoholen und Fettsäuren in einer grossen Zahl von Concentrationen in Bezug auf ihre Oberflächenspannung untersucht. Indem er auch die specifischen Gewichte der Lösungen bestimmt, erhält er Zahlen, welche in direktem Verhältnisse zu dem Capillaritätscoëfficienten $h.s$ stehen. Werden diese für die Oberflächenspannung von Lösungen einer Substanz in verschiedenen Concentrationen erhaltenen Werthe als Ordinaten genommen, während die zugehörigen Abscissen die Volumprocente an gelöster Substanz bezeichnen, so erhält man nach Duclaux Exponentialcurven,

518. J. Effront: Ueber zwei isomere Isobutyl-*o*-amidotoluole.

(Eingegangen am 30. Sept.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie Erhardt[1]) gefunden hat, entsteht beim Erhitzen von *o*-Toluidin, Chlorzink und Isobutylalkohol ein isobutylirtes primäres Amin, also ein Isobutyl-*o*-amidotoluol,

$$C_4H_9 . C_7H_6 . NH_2.$$

Die Stellung des Isobutyls am aromatischen Kern dieser Verbindung zum Methyl und Amid ist noch nicht ermittelt worden.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Merz habe ich die Bearbeitung der hier gegebenen Aufgabe übernommen, aber noch vorher untersucht: ob salzsaures *o*-Toluidin und Isobutylalkohol beim Erhitzen die gleiche oder aber eine andere isobutylirte Base liefern, als das Gemenge von *o*-Toluidin, Chlorzink und Isobutylalkohol.[2])

A priori war allerdings zu muthmassen, dass nur ein und derselbe Körper entstehen würde.

In Betracht kommen folgende Thatsachen:

A. W. Hofmann's[3]) Phenäthylamin, welches aus salzsaurem Aethylanilin durch hohe Temperatur entsteht, ist identisch mit dem

---

deren Gleichung ist $y = K(o^x - 1)$. Von Wichtigkeit ist das auf S. 100 von Duclaux aufgestellte Gesetz:

»Si avec les divers alcools ou les divers acides gras on compose des dissolutions à des titres variés, et si l'on compare entre elles celles de ces dissolutions, qui ont même tension superficielle, les proportions centésimales d'alcool ou d'acide qu' elles renferment, seront entre elles dans un rapport constant, indépendant de la valeur de la tension.«

Wie auch aus meinen Zahlen ersichtlich ist, kommt diesem Gesetze eine sehr allgemeine Geltung zu. Doch scheint es mir nicht erwiesen, ob das specifische Gewicht in Betracht zu ziehen ist, ob nicht vielmehr an Stelle des Produktes h.s der Werth h zu setzen sei. Jedenfalls gilt jenes Gesetz — in einer oder der anderen Form — nicht nur für Körper einer Reihe. So ist jenes Verhältniss der gelösten Procente — bei gleichen Steighöhen — für Lösungen von Methylalkohol und Aethylalkohol, von Ameisensäure und Methylalkohol annähernd = 2; dieselbe Zahl erhält man für Lösungen von Allylacetat und Propylacetat, von Allylalkohol und Propylalkohol, ferner von Trimethylcarbinol und Dimethyläthylcarbinol, von Propylformiat und Isobutylformiat, und ebenso von Methylpropionat und Aethylpropionat. Die Bestimmung jener Verhältnisszahlen scheint mir von grosser Wichtigkeit zu sein.

[1]) Inauguraldissertation, Zürich 1882.

[2]) Vorläufige Mittheilung, diese Berichte XVII, 419.

[3]) Diese Berichte VII, 526.

von Benz[1]) aus Anilin, Aethylalkohol und Chlorzink dargestellten Amidoäthylbenzol.

Das gleiche Amin erhielten Beilstein und Kuhlberg[2]) auch bei der Reduktion des *p*-Nitroäthylbenzols, und ist es also eine Paraverbindung.

Weiter ist hervorzuheben, dass Studer's[3]) Amidoisobutylbenzol aus salzsaurem Anilin und Isobutylalkohol durchaus übereinstimmt mit der von Louis[4]) beim Erhitzen von Anilin, Chlorzink und Isobutylalkohol erhaltenen Base. Pahl[5]) fand vor Kurzem, dass diese Base den Paraverbindungen angehört.

Unter solchen Umständen war es ein nicht erwartetes Resultat, als meine Versuche bewiesen, dass das Isobutyl-*o*-amidotoluol von Erhardt und das aus salzsaurem *o*-Toluidin und Isobutylalkohol dargestellte Amin keineswegs übereinstimmen, sondern durchaus verschiedene Basen sind.

Die Erhardt'sche Base soll aus später zu erwähnenden Gründen 3-Isobutyl-2-amidotoluol,

$$CH_3 : C_4H_9 : NH_2 = 1 : 3 : 2,$$

die isomere Verbindung 5-Isobutyl-2-amidotoluol,

$$CH_3 : C_4H_9 : NH_2 = 1 : 5 : 2,$$

heissen, wofür allenfalls auch die Namen 2-3-Toluisobutylamin und 2-5-Toluisobutylamin gesetzt werden können.

Ich beschreibe zunächst vollständig Darstellung, Eigenschaften und Derivate der 5-2-Base, sowie die Versuche über ihre Constitution, wende mich dann erst zur Besprechung des isomeren Amins.

I. 5-Isobutyl-2-amidotoluol, $\overset{V.}{C_4H_9}.\overset{I.}{C}H_3(C_6H_3)\overset{II.}{N}H_2$.

Behufs Darstellung dieser Base wurden salzsaures *o*-Toluidin und Isobutylalkohol im Verhältniss gleicher Moleküle zunächst mässig, später höher erhitzt.

Das einzelne Versuchsrohr enthielt 10 g salzsaure Base und 5,1 g Isobutylalkohol.

Ich erwartete die folgenden Reaktionsvorgänge:

$$C_7H_7 . NH_2 . HCl + C_4H_9OH = C_7H_7 . NH . C_4H_9 . HCl + H_2O.$$
$$C_7H_7 . NH . C_4H_9 . HCl = C_4H_9 . C_7H_6 . NH_2 . HCl.$$

Der Inhalt der Röhren schien nach sechsstündigem Erhitzen auf 170—180° unverändert zu sein. Druck in den Röhren unbedeutend.

---

[1]) Diese Berichte XV, 1646.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 156, 108.
[3]) Diese Berichte XIV, 1472.
[4]) Diese Berichte XVI, 14.
[5]) Diese Berichte XVII, 1232.

Zweifellos hatte eine irgendwie erhebliche Reaktion noch nicht stattgefunden.

Ich habe daher höher, vier Stunden auf 240° erhitzt. Die Röhren enthielten jetzt ein zähes, dunkelbraunes Oel; beim Oeffnen derselben zeigte sich nur mässiger Druck und entwich ein unangenehm riechendes, brennbares Gas.

Der Röhreninhalt löste sich in salzsäurehaltigem Wasser beim Erwärmen leicht und ohne Rückstand auf; überschüssiges Ammoniak schied ein aufschwimmendes braunes Oel ab, welches unter Anwendung von Aether isolirt, dann destillirt wurde. Die Hauptmenge des Oels siedete von circa 100° an bis 220°; die letzten Tropfen gingen bei 260° über.

Offenbar war die Umsetzung des salzsauren *o*-Toluidins und Isobutylalkohols noch nicht vollständig geworden.

Unter solchen Umständen habe ich die Mischung der beiden Körper noch höher, 9 Stunden auf 280—290° erhitzt. Das Reaktionsprodukt bestand jetzt aus einer im Ganzen grauen, jedoch da und dort weisslichen, schön langnadlig krystallinischen, noch stark von Oel durchtränkten Masse. Beim Oeffnen der Versuchsröhren entwich in reichlicher Menge ein nur wenig angenehm riechendes, mit leuchtender Flamme brennbares Gas, wohl sicher Isobutylen.

Die Reaktionsmasse ging durch warmes salzsäurehaltiges Wasser wiederum rückstandslos in Lösung. Durch überschüssiges Ammoniak entstand eine aufschwimmende, dunkle, ölige Ausscheidung, welche mittelst Aether gesondert, dann abgestuft destillirt wurde.

Das Sieden begann mit ungefähr 100° und endigte bei 270°. Abermals ging die Hauptmenge des Oels bis circa 220° über, ungefähr $^1/_{10}$ destillirte von 230—270°.

Aus dieser letzten Fraktion habe ich nach einem weiter unten zu besprechenden Verfahren eine primäre Base mit dem constanten Siedepunkt 243° dargestellt.

Ihre Analyse stimmte auf ein monoisobutylirtes Amidotoluol: $C_4H_9 . C_7H_6 . NH_2$.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	80.98	80.93 pCt.
Wasserstoff	10.43	10.48 »

Das Isobutyl-*o*-amidotoluol bildet ein angenehm aromatisch riechendes, frisch destillirt, so gut wie farbloses, jedoch am Licht nach und nach gelblich werdendes Oel, welches auch bei mehrstündigem Verweilen in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz nicht erstarrte. Siedepunkt constant 243°. Mit Wasserdämpfen geht das Amin leicht über. Dasselbe ist in Wasser nahezu unlöslich, aber in Weingeist und Aether löst es sich in jedem Verhältniss auf.

Da die Base sowohl die Pseudocyanür- als auch die Senfölreaktion in ausgezeichneter Weise lieferte, konnte sie nur ein primäres Amin sein.

Die Ausbeute war jedoch gering und musste daher vor Allem versucht werden, sie zu verbessern.

Wie mehrfach abgeänderte Versuche zeigten, wird jene Ausbeute von der grösseren oder geringeren Reinheit des gebrauchten salzsauren *o*-Toluidins in hohem Grade beeinflusst.

Wendet man ein Toluidinsalz an, dem noch etwas Salzsäure anhängt, so entstehen höher siedende, wohl ohne Zweifel diisobutylirte Basen (sekundäre Amine). Die Reindarstellung des Amins vom Siedepunkt 243° macht dann viele Umstände; sie kann auch bei Einschaltung der sonst vortrefflich fördernden Salzsäureverbindung des Amins nur mühsam erreicht werden.

Bei der Benutzung von salzsaurem *o*-Toluidin ohne anhängende freie Säure wird solchen Schwierigkeiten vorgebeugt.

Das Vorkommen von freiem Toluidin im salzsaurem Salz ist dagegen nicht bloss unschädlich, sondern von Nutzen, weil, wie die Erfahrung bewiesen hat, der Druck in den Versuchsröhren dadurch abnimmt und deren Bruch weniger zu befürchten ist.

Was das Mischungsverhältniss der Ingredienzien betrifft, so hat sich als vortheilhaft herausgestellt, den Isobutylalkohol in etwas grösserer Menge anzuwenden, als seinem molekularen Verhältniss zum salzsauren Toluidin entspricht. Auf 100 Theile dieses Salzes nahm ich 65 Theile Isobutylalkohol, während die Theorie 51 Theile verlangt.

Das Gemenge der salzsauren Base mit Isobutylalkohol wurde im Ganzen 20—22 Stunden erhitzt, die ersten 10 Stunden nicht über 200°, dann die übrige Zeit auf 280—300°.

Gegen 200° stellt sich nämlich ein ganz bedeutender Druck ein, welcher aber nach einigen Stunden grossentheils wieder verschwindet, so dass man die Temperatur unbesorgt weiter erhöhen kann, wogegen die Röhren, wenn ohne Weiteres auf 280° oder 300° erhitzt wird, sehr oft platzen.

Der Röhreninhalt bestand aus einer weisslichen krystallinischen Masse mit stellenweise eingemischten, sehr langen, central gruppirten, seiden- bis perlmutterglänzenden Nadeln. Eine Flüssigkeit war in den Röhren nicht oder doch nur in geringem Betrage zu erkennen. Beim Oeffnen der Röhren zeigte sich Druck und entwich auch hier brennbares Gas.

Behufs Reingewinnung der isobutylirten Base verfährt man zweckmässig wie folgt:

Das Reaktionsprodukt wird mit schwach salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht, die erhaltene Lösung von einigen rückständigen Oeltropfen

im Warmwassertrichter filtrirt und mit Natronlauge übersättigt, dann das hierbei abgeschiedene Oel mit Aether ausgeschüttelt und nach Verjagung desselben destillirt. Das Sieden erstreckt sich von 190° bis 270°. Bis 220° destillirt in der Hauptsache unverändertes Toluidin über. Von 220—230° ist die Menge des Destillats nicht bedeutend; sehr viel Oel siedet von 230—250°; oberhalb 250° geht noch, obschon in nur geringem Betrage, eine braune, dicke, ölige Substanz über.

Zur Reingewinnung der isobutylirten Base eignet sich nur die Fraktion von 230—250°, welche grossentheils zwischen 230—245° destillirt. Die völlige Reinigung der Base ist allerdings auf dem Wege einer weitern abgestuften Destillation nicht zu erreichen, aber sie gelingt unschwer, wenn man ein passendes Salz, am Besten das salzsaure Salz, als Durchgangsverbindung einschaltet.

Ich verfahre an Hand mehrfacher Erfahrung, wie folgt:

Die Base vom Siedepunkt 230—250° wird mit dem fünffachen Gewicht Wasser und nur wenig überschüssiger Salzsäure erwärmt; man filtrirt die erhaltene Lösung von einem allfälligen öligen Rückstand, setzt dann zum Filtrat in grossem Ueberschusse concentrirte Salzsäure. Das Filtrat gesteht fast sofort zu einer nadelig krystallinischen Masse. Die Krystalle werden auf dem Saugfilter von aller anhängenden braunen Mutterlauge befreit, sofort abgepresst, hierauf in möglichst wenig kochendem Wasser (in etwa vier Theilen) gelöst, abermals durch concentrirte Salzsäure ausgefällt, neuerdings abgepresst, und so kommt dieses Verfahren zur Wiederholung, bis es ein ganz weisses Salz geliefert hat. Das Salz wird in heisser wässeriger Lösung durch Lauge zersetzt, hierauf die Base mittelst Aether gesondert und schliesslich destillirt. Sie geht bei 243° über.

Die Ausbeute an reinem, durchaus constant siedendem Isobutyl-*o*-amidotoluol betrug etwa 55 pCt. der theoretischen Menge. Unverhältnissmässig grösser, gegen 80 pCt., war der Betrag an rohem, nämlich von 230—250° kochendem Amin.

A. W. Hofmann[1]) hat nun gezeigt, dass das Phenyläthylamin schon in Folge sehr geringer Einmischungen, welche auf die elementare Zusammensetzung so gut wie keinen Einfluss ausüben, doch ganz unregelmässig sieden kann. Nicht anders verhält sich das Phenamylamin.

Daher war von Interesse zu ermitteln, ob nicht auch das von 230—250° destillirende Isobutyl-*o*-amidotoluol, trotz dieses grossen Siedepunktintervalls, doch eine nahezu reine Verbindung sei.

Die Elementaranalyse hat diese Annahme bestätigt.

Kohlenstoff und Wasserstoff gefunden 81.65 pCt. und 10.10 pCt., berechnet s. a. a. O.

---

[1]) Diese Berichte VII, 528.

Die Schmelzpunkte der einerseits mit roher, anderseits mit ganz reiner Base dargestellten Acetyl- und Benzoylverbindung stimmten ebenfalls völlig überein.

Isobutyl-*o*-benzoylamidotoluol, $C_4H_9 . C_7H_6 . NH . C_7H_5O$.

Benzoylchlorid und Isobutyl-*o*-amidotoluol reagiren leicht unter Salzsäureentwicklung und bedeutender Erwärmung. Die Wechselwirkung wurde auf dem Wasserbade zu Ende geführt.

Das schon in der Wärme krystallinisch erstarrte Reaktionsprodukt habe ich vom überschüssigen Chlorid durch Sodalösung befreit, dann aus kochendem Alkohol unter Zugabe von etwas heissem Wasser umkrystallisirt und hierbei in kleinen weissen Nadeln erhalten, welche constant bei 168° schmolzen.

Ihre Analyse brachte das erwartete Resultat:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	80.90	80.84 pCt.
Wasserstoff	7.87	7.87 »

Die benzoylirte Isobutylbase löst sich in kaltem Wasser nicht, in kochendem nur sehr wenig auf, auch von kaltem Weingeist wird sie schwer, aber von heissem leicht gelöst.

Acetylverbindung, $C_4H_9 . C_7H_6 . NH . C_2H_3O$.

Isobutyl-*o*-amidotoluol und Chloracetyl wirken unter bedeutender Erhitzung auf einander ein; zuletzt wurde auf dem Wasserbade erwärmt.

Das mit Wasser abgewaschene krystallinische Reaktionsprodukt, offenbar die Acetylverbindung, schoss aus verdünntem warmem Weingeist in weissgrauen, glänzenden Blättern an, welche durch Umkrystallisiren entfärbt wurden und den constanten Schmelzpunkt 162° zeigten.

Analysenergebniss:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	76.10	75.96 pCt.
Wasserstoff	9.27	9.31 »

Die Acetylverbindung löst sich selbst in heissem Wasser nur schwer, dagegen in Alkohol leicht auf.

Das Isobutyl-*o*-amidotoluol bildet mit Säuren gut charakterisirte Verbindungen.

Salzsaures Salz, $C_{11}H_{17}N.HCl$.

Wird eine Lösung der isobutylirten Base in salzsäurehaltigem, warmem Wasser erkalten gelassen, so schiesst das obige Salz in langen, dünnen, central gruppirten Nadeln an. Die Krystalle sind in reinem kaltem Wasser spärlich, in heissem leicht löslich.

Ganz unverhältnissmässig weniger als in Wasser löst sich die Verbindung in Salzsäure, und kann sie aus der erstern Lösung durch einen grossen Ueberschuss an concentrirter Salzsäure so gut wie vollständig gefällt werden. Mässiger Säureüberschuss begünstigt die Krystallisation in hohem Grade.

Die wässerige Lösung des Salzsäuresalzes zersetzt sich schon beim anhaltenden Kochen (Wasserdampf eingeleitet) unter Verlust von Amin, das langsam abdestillirt.

Bei 110° im Trockenschrank färbte sich das Salz braun.

Chlorbestimmung:

	Berechnet	Gefunden
Chlor	17.79	17.80 pCt.

Bromwasserstoffsaures Salz, $C_{11}H_{17}N.HBr$.

Das Isobutyl-*o*-amidotoluol erstarrt durch überschüssige concentrirte Bromwasserstoffsäure zu einer weissen, anscheinend krystallinischen Masse, welche, wenn mehr Wasser zugesetzt und erwärmt wird, sich löst und beim Erkalten nur sehr allmählich in langen Nadeln auskrystallisirt.

Die Bromwasserstoffverbindung ist wie in warmem, so auch in kaltem Wasser leicht löslich, wenig löslich in concentrirter Bromwasserstoffsäure.

Brombestimmung:

	Berechnet	Gefunden
Brom	32.78	32.65 pCt.

Schwefelsaures Salz, $(C_{11}H_{17}N)_2.H_2SO_4$.

Diese Verbindung scheidet sich aus der heiss bereiteten Lösung des isobutylirten Toluidins in schwefelsäurehaltigem Wasser erst nach langem Stehen in weissen Nadeln aus. Sie ist in kaltem Wasser wenig, in heissem mässig löslich.

Bei anhaltendem Kochen mit reinem Wasser wird auch das schwefelsaure Salz langsam, unter Austritt von Base, zersetzt.

Schwefelsäuregehalt des im Exsiccator getrockneten Präparates:

	Berechnet	Gefunden
Schwefelsäure	23.11	23.20 pCt.

Oxalsaures Salz, $(C_{11}H_{17}N)_2 . H_2C_2O_4$.

Da obiges Salz in überschüssiger Oxalsäure sehr leicht löslich ist und nur schwierig oder auch gar nicht krystallisirt, so hat man bei seiner Darstellung einen erheblichen Säureüberschuss sorgfältig zu vermeiden.

Die Oxalsäureverbindung krystallisirt aus warmem Wasser in silberglänzenden Nadeln. Sie ist in kaltem Wasser mässig, in heissem Wasser, auch in Alkohol und Aether leicht löslich.

Schon bei 100° bräunt und zersetzt sich das Salz, wesshalb schwefelsäuretrockenes Präparat untersucht wurde.

Analysenergebniss:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	69.23	69.19 pCt.
Wasserstoff	8.65	8.79 »

Behufs weiterer Charakterisirung meines Isobutyl-*o*-amidotoluols habe ich das ihm entsprechende Kresol, sowie den entsprechenden Jodkohlenwasserstoff dargestellt.

Isobutyl-*o*-kresol, $\overset{V.}{C_4H_9} . \overset{I.}{CH_3}(C_6H_3)\overset{II.}{OH}$.

Dieses Kresol wurde aus der Amidobase wie üblich dargestellt.

Ich setzte zu der auf 0° abgekühlten Lösung des Amins in verdünnter Salzsäure langsam und unter Umschütteln Natriumnitrit in berechneter Menge und in gleichfalls gut gekühlter Lösung.

Die sofort gelb gewordene Mischung wurde zunächst einige Zeit im Eisschrank sich selbst überlassen (erfahrungsgemäss vortheilhaft wegen verminderter Harzbildung), dann am Rückflusskühler erwärmt, wobei sie sich intensiver gelb, schliesslich braun färbte. Der Stickstoff entwich nur langsam, erst nach längerem Kochen in grösserer Menge, und kam dann ein aufschwimmendes braunrothes Oel zum Vorschein. Dasselbe ging mit Wasserdampf leicht und nur noch wenig gefärbt über, wurde hierauf für sich destillirt, wobei es von 235—237° siedete.

Die Elementaranalyse bestätigte, dass ein isobutylirtes Kresol erhalten worden war.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	80.49	80.38 pCt.
Wasserstoff	9.76	9.88 »

Das Isobutyl-*o*-kresol ist eine gelbliche, dicke, schwach aromatisch riechende Flüssigkeit, welche sich an der Luft braun färbt und im Eisschrank auch nach längerem Stehen nicht erstarrte. Von Wasser wird dieses Kresol nur spurweise, aber von Weingeist, Aether, sowie selbst von verdünnter Natronlauge leicht gelöst.

Die Ausbeute an reinem, isobutylirtem Kresol betrug, wenn vorsichtig operirt worden war, reichlich 65 pCt. vom Gewicht des angewandten Isobutyl-*o*-amidotoluols.

Es hätte Interesse gehabt festzustellen, ob nicht bei passender Oxydation des Isobutyl-*o*-methylanisols eine methoxylirte Phtalsäure entsteht und so ein Rückschluss auf die nähere Constitution des isobutylirten *o*-Amidotoluols möglich wird.

Doch bot die Methylirung des isobutylirten Kresols, unter Benutzung von Aetzkali und Jodmethyl, unerwartete Schwierigkeiten. Wohl erhielt ich einen Körper, der kaum etwas anderes als das erwartete Anisol gewesen sein kann, aber in nur so geringer Menge, dass auf seine nähere Untersuchung verzichtet werden musste.

Isobutyl-*o*-jodtoluol, $\overset{V.}{C_4H_9}.\overset{I.}{C}H_3(C_6H_3)\overset{II.}{J}$.

Wird zu dem aus der isobutylirten Base wie üblich dargestellten und in eisgekühlter Lösung enthaltenen Diazochlorid überschüssige Jodwasserstoffsäure gesetzt, so färbt sich die Flüssigkeit augenblicklich gelb, auch entweicht sofort Stickstoff und erscheint ein schweres braunes Oel. Die Reaktion vollzieht sich offenbar zum grossen Theil schon in der Kälte; sie wurde schliesslich, nach einigen Stunden, durch Erhitzen unter Rückfluss vollständig gemacht.

Das auf dem Boden des Versuchskolbens angesammelte schwere Oel war nicht frei von Jod; ich habe es daher mit fein vertheiltem metallischem Kupfer, dann, um allenfalls entstandenes Kresol zu beseitigen, mit Kalilauge geschüttelt und schliesslich mit Wasserdampf behandelt. Der Dampf nahm, und zwar leicht, ein noch gelb gefärbtes Oel mit sich, welches aber bei nochmaliger Destillation farblos überging. Ueber Eis gestellt, erstarrte das Oel zu einer weissen, nur an der Oberfläche gelblichen, durch und durch nadelig krystallinischen Masse. Versuche, diesen Körper aus verschiedenen Lösungsmitteln krystallisirt zu erhalten, führten nicht zum Ziel, immer schied sich nur Oel aus.

Am besten gelingt die Reinigung der krystallinischen Masse durch vorsichtiges Auswaschen mit Weingeist auf einem Filter; es hinterbleiben lange weisse Nadeln. Schmelzpunkt ungefähr 34—35°.

Derartiges Präparat enthielt die dem Jodisobutyltoluol entsprechende Menge Jod.

	Berechnet	Gefunden
Jod	46.35	46.05 pCt.

Das Isobutyl-*o*-jodtoluol ist in reinem Zustande durchaus farblos, am Lichte färbt es sich allmählich braun, will dann selbst beim starken Abkühlen nicht mehr erstarren. Siedepunkt der Jodverbindung 264°

bis 265°. Dieselbe wird von Alkohol, Aether und Chloroform leicht gelöst.

Ausbeute an reinem Isobutyl-*o*-jodtoluol circa 50 pCt. der theoretischen Menge.

Da *p*-Jodtoluol, *p*-Jodpropyl- und *p*-Jodisopropylbenzol bei der Oxydation mit Chromsäure, ferner das *p*-Jodisobutylbenzol bei derjenigen mit Salpetersäure in *p*-Jodbenzoësäure übergehen, so war anzunehmen, dass das Jodisobutyltoluol unter ähnlichen Umständen eine gejodete Benzoldicarbonsäure liefern würde. Aus dieser Säure konnte dann möglicher Weise durch Erhitzen mit Aetzalkalien eine der bekannten Oxybenzoldicarbonsäuren erhalten werden.

Die Oxydation meines Jodkohlenwasserstoffs in Eisessiglösung mit der theoretisch erforderten Chromsäuremenge führte aber nicht zum Ziel; theils trat unter Freiwerden von Jod totale Zerstörung ein, theils entstanden unerquickliche harzige Substanzen. — Kein günstigeres Ergebniss hatten Versuche, bei denen die Chromsäure nur nach und nach zur Lösung der Jodverbindung gesetzt wurde.

Um Vieles glatter als durch Chromsäure, obschon keineswegs in der erwarteten Weise, wurde das Jodisobutyltoluol bei erhöhter Temperatur durch verdünnte Salpetersäure oxydirt. Ich erhielt nur jodfreie Produkte, nämlich eine Verbindung von der Zusammensetzung einer Nitrotolylbuttersäure und ausserdem, obwohl nicht völlig rein, einen wie eine Nitrotolylpropionsäure zusammengesetzten Körper. Berücksichtigt man das Ausgangsmaterial, dann die Bildung der zweiten Verbindung $C_{10}H_{11}NO_4$ aus der ersten $C_{11}H_{13}NO_4$, so wird in der That ungemein wahrscheinlich, dass jene eine nitrotolylirte Propionsäure, diese eine ebensolche Jodbuttersäure sein möchte.

Nitrotolylisobuttersäure, $C_6H_3\begin{cases}CH_3 & (1)\\ NO_2 & (2)\\ CH_2CH\begin{cases}CH_3\\ CO_2H\end{cases} & (5)\end{cases}$.

Salpetersäure vom Volumgewicht 1.12 wirkt auf das Jodisobutyltoluol bei 150° kaum ein. Kein Druck.

Daher wurde nun 4 Stunden auf 180° erhitzt. Das Versuchsrohr enthielt, ausser einer gelben Flüssigkeit, eine dunkelbraune, harzige, stellenweise mit weissen Nadeln bedeckte Masse. Auch waren einzelne Jodblättchen zu erkennen. — Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich nur geringer Druck und trat ein an Thymol erinnernder Geruch auf.

Die von der Harzmasse getrennten Krystalle besassen den constanten Schmelzpunkt 139°; von heissem Wasser wurden sie leicht gelöst.

Obiges Harzprodukt löste sich nicht in Wasser, auch nicht in Lauge und hatte überhaupt nicht den Charakter einer Säure.

Nunmehr wurde die gesammte Reaktionsmasse höher, während 6 Stunden auf 200° erhitzt. Das Harz verschwand beinahe vollständig, an seine Stelle traten viele weisse Nadeln sowie Jodkrystalle, welche die Wandungen des Versuchsrohres dicht überkleideten.

Um die nadelige Substanz rein zu erhalten, habe ich das Reaktionsprodukt abfiltrirt, oberflächlich ausgewaschen, dann mit Wasser ausgekocht und den klaren Auszug auf dem Wasserbade eingedampft. Da sich die geringe Menge von gelöstem Jod hierbei verflüchtigte, hinterblieb eine weisse und zwar deutlich krystallinische Verbindung. Sie wurde durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser in weissen Nadeln erhalten. Schmelzpunkt constant 139°. Also war offenbar dieselbe Säure wie bei 180° entstanden.

Das Analysenergebniss spricht für eine Nitrotolylbuttersäure, $C_7H_6NO_2 . C_3H_6 . CO_2H$.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
Kohlenstoff	59.19	59.36	59.32 pCt.
Wasserstoff	5.83	6.36	6.28 »

Die neue Säure sublimirt leicht zu feinen weissen Nadeln. Sie ist in kaltem Wasser wenig, in kochendem unter vorherigem Schmelzen leicht löslich; von kaltem Petroläther wird sie kaum, von Alkohol und Aether leicht gelöst.

Silbersalz, $C_7H_6NO_2 . C_3H_6 . CO_2Ag$.

Die Nitrotolylisobuttersäure wurde in schwach ammoniakalischem Wasser gelöst und vom Ammoniaküberschuss durch Erwärmen sowie Stehenlassen über Schwefelsäure befreit. Auf Zusatz von Silbersolution entstand ein weisser, krystallinischer Niederschlag, der sich in kochendem Wasser löste und beim Erkalten in farblosen Blättern auskrystallisirte.

Silberbestimmung:

	Berechnet	Gefunden
Silber	32.72	32.56 pCt.

Das Silbersalz löst sich spärlich in kaltem, reichlich in heissem Wasser auf. Es ist wenig beständig, nimmt, bei 100° getrocknet, schon eine braune Färbung an.

Versuche, um aus dem Jodisobutyltoluol eine Nitrophtalsäure, also Säure von bekannter Constitution darzustellen, haben nicht zum Ziele geführt.

Der Jodkohlenwasserstoff wurde mit überschüssiger Salpetersäure vom Volumgewicht 1.25 10 Stunden auf 200° erhitzt. Beim Oeffnen

des Versuchsrohres entwichen Ströme von Kohlendioxyd. Das Rohr enthielt, ausser Salpetersäure und Spuren von harziger Substanz, ein schmutzig weisses, scheinbar amorphes Pulver. Letzteres habe ich abfiltrirt, ausgewaschen, dann aus heissem Wasser umkrystallisirt und hierbei in kleinen, dicken, weissen Nadeln erhalten. Die Nadeln schmolzen verzögert, bei 130—136°, und war ein genauer Schmelzpunkt auch durch wiederholtes Umkrystallisiren nicht zu erreichen.

Von den kaustischen Alkalien und von ihren Carbonaten wurde diese Verbindung, offenbar eine Säure, leicht aufgenommen.

Sie schmilzt nicht, wie die Nitrotolylisobuttersäure, in kochendem Wasser, ist auch nicht so leicht löslich.

Ihre Analyse stimmte annähernd auf eine Nitrotolylpropionsäure: $C_7H_6NO_2 . C_2H_4 . CO_2H$.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	57.41	56.91 pCt.
Wasserstoff	5.27	5.49 »

Unter den hier geschilderten Umständen war die Wahrscheinlichkeit, durch ein weiteres, einlässliches Studium der Oxydationsprodukte des Jodisobutyltoluols Aufschluss auch über die nähere Constitution der Muttersubstanz, des Isobutyl-*o*-amidotoluols, zu erhalten, nicht gerade gross.

Ueberdies kam in Betracht, dass das Jod des Jodkohlenwasserstoffs bei dessen Uebergang in Nitrosäure wohl sehr wahrscheinlich einfach durch die Nitrogruppe verdrängt und ersetzt wird, dass aber hierfür ein ganz zweifelloser Beweis doch nicht vorliegt.

Auch hatte inzwischen eine in anderer Richtung vorgenommene Untersuchung den gewünschten Aufschluss über die Natur des neuen Isobutylamidotoluols gebracht, weshalb ich jetzt auf das weitere Studium der Oxydationsverhältnisse des Jodisobutyltoluols Verzicht leistete.

Bei den soeben erwähnten Versuchen handelte es sich zunächst darum, das Isobutyl-*o*-amidotoluol in ein Isobutyltoluol überzuführen, um hierauf aus diesem durch Oxydation die eine der drei Benzoldicarbonsäuren, also eine Substanz von wohlbekannter Constitution zu erhalten.

Wäre diese Säure die Terephtalsäure oder aber die Orthophtalsäure gewesen, so hätte auch die Frage um die relative Stellung des Isobutyls im Molekül des neuen Isobutyl-*o*-amidotoluols ohne weiteres ihre Erledigung gefunden, nicht so aber bei der allfälligen Bildung von Isophtalsäure.

In diesem Falle wurde zur weiteren Aufgabe, aus dem isobutylirten *o*-Toluidin nach einander, wenn immer möglich, ein Isobutyl-

o-tolunitril, eine Isobutyl-*o*-toluylsäure und schliesslich eine Benzoltricarbonsäure darzustellen.

Berücksichtigt man nämlich, dass aus den vier theoretisch möglichen Isobutyl-*o*-toluylsäuren nur zwei Benzoltricarbonsäuren, die Hemimellithsäure und Trimellithsäure, entstehen können, ferner, dass zudem im gerade angenommenen Falle nur die Bildung von Isophtalsäure in Betracht kommt, so sind, wenn die Darstellung sowohl dieser Tricarbonsäuren als einer der beiden aus der Isobutylamidobase glücken sollte, auch alle Daten gegeben, um die nähere Constitution des Amins im schwierigeren Falle zu ermitteln.

Uebersicht der Möglichkeiten:

1) 4-Isobutyl-2-amidotoluol ($CH_3 : C_4H_9 : NH_2 = 1 : 4 : 2$) kann Terephtalsäure (1 : 4),
2) 6-Isobutyl-2-amidotoluol ($CH_3 : C_4H_9 : NH_2 = 1 : 6 : 2$) Phtalsäure (1 : 2) liefern, und wäre dadurch in jedem der Fälle die Stellung des Isobutyls im Molekül genau bestimmt.
3) 3-Isobutyl-2-amidotoluol ($CH_3 : C_4H_9 : NH_2 = 1 : 3 : 2$) giebt Isophtalsäure (1 : 3) und Hemimellithsäure (1 : 2 : 3).
4) 5-Isobutyl-2-amidotoluol ($CH_3 : C_4H_9 : NH_2 = 1 : 5 : 2$) liefert Isophtalsäure (1 : 3) und Trimellithsäure (1 : 2 : 5).

Isobutyltoluol, $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 & (1) \\ C_4H_9 & (3) \end{matrix}$.

Der Versuch, diesen Kohlenwasserstoff aus dem Isobutyl-*o*-amidotoluol in der üblichen Weise unter Anwendung von salpetrigsaurem Aethyl darzustellen, hatte nur geringen Erfolg. Massenhafte Harzbildung war nicht zu vermeiden; auch bot die Reinigung des spärlich entstandenen, stark verunreinigten Kohlenwasserstoffs grosse Schwierigkeiten.

Auf den Rath des Hrn. Prof. Merz, habe ich auf das Diazochlorid aus meiner Base statt des Weingeistes Zinnsalz einwirken lassen.

Ich erwartete die folgende Reaktion:

$$C_6H_3 < \begin{matrix} CH_3 \\ C_4H_9 \\ N_2Cl \end{matrix} + SnCl_2 + H_2O$$
$$= C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ C_4H_9 \end{matrix} + SnOCl_2 + HCl + N_2.$$

Im Einzelnen verfuhr ich wie folgt:

Das Isobutyl-*o*-amidotoluol wurde nach üblichem Verfahren in sein Diazochlorid übergeführt, hierauf dessen verdünnte Lösung bis zum Gefrieren abgekühlt und in einem geräumigen Kolben mit überschüssigem Zinnsalz versetzt. Bald fand unter Schäumen Gasentwick-

lung sowie das Schmelzen des Eises statt. Später habe ich die Masse unter Rückfluss erwärmt, wobei wieder lebhafte Gasentwicklung eintrat, bis endlich nach zwei Stunden alle Reaktion vorüber war.

Der Versuchskolben enthielt ein gelbes, aufschwimmendes, aromatisch riechendes Oel. Dasselbe wurde mit Wasserdampf behandelt, wobei es leicht und nur noch schwach gelblich gefärbt überging. Durch erneute Destillation erhielt ich es als ein farbloses, stark lichtbrechendes, constant bei 185° siedendes Liquidum.

Die Analyse der Verbindung bestätigte, dass ein Isobutyltoluol entstanden war.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	89.19	89.14 pCt.
Wasserstoff	10.81	10.83 »

Ausbeute an Isobutyltoluol etwa 60 pCt. vom Gewichte des angewandten isobutylirten Amidotoluols. [1])

Die Eigenschaften des hier besprochenen Kohlenwasserstoffs erinnern durchaus an diejenigen des *m*-Isobutyltoluols, welches Kelbe [2]) aus Harzessenz abgeschieden hat und als eine farblose, stark lichtbrechende, angenehm riechende Flüssigkeit beschreibt, die bei 186—188° siedet. Durch Oxydation dieser Verbindung mit Chromsäure bekam Kelbe Isophtalsäure.

In der That entstand bei der Oxydation auch meines Kohlenwasserstoffs, und zwar mit verdünnter Salpetersäure, schliesslich Isophtalsäure, aber vorher noch eine Säure von der Zusammensetzung der Tolylpropionsäure, während Kelbe unter ähnlichen Umständen eine Säure von der Zusammensetzung der Tolylisobuttersäure erhalten hat.

Berücksichtigt man einmal die Constitution des *m*-Isobutyltoluols, als Ausgangsmaterial, und ferner, dass meine Monocarboxylsäure wohl nur aus der zuvorgebildeten Kelbe'schen Monocarboxylsäure entstanden sein kann, so folgt nothwendigerweise, dass jene Säure die *m*-Tolylpropionsäure, und diese dagegen die *m*-Tolylisobuttersäure sein muss.

Tolylpropionsäure, $C_6H_4 \begin{cases} CH_3 & (1) \\ CH_2 . CH_2 . CO_2H & (3) \end{cases}$.

Das Isobutyltoluol wurde mit überschüssiger Salpetersäure vom Volumgewicht 1.15 fünf Stunden auf 180° erhitzt. Im Versuchsrohre

[1]) Wie aus dem Isobutylamidotoluol, unter intermediärer Bereitung des Diazochlorids und Reduktion desselben mit Zinnsalz, das Isobutyltoluol, sind aus Anilin, *p*- und *o*-Toluidin, *m*-Xylidin, *α*-Naphtylamin und Benzidin, die diesen Basen zu Grunde gelegenen Kohlenwasserstoffe dargestellt worden und zwar mehrentheils mit sehr guter Ausbeute. Das Verhalten der Diazochloride zu noch anderen Reduktionsmitteln als Zinnsalz wird untersucht.

[2]) Diese Berichte XIV, 1240.

fand sich ein nadelig-krystallinischer Körper. Druck beim Oeffnen des Rohres nicht bedeutend. Der krystallinische Körper wurde abfiltrirt und dann durch Umkrystallisiren aus vielem kochendem Wasser gereinigt. Schmelzpunkt constant 125°.

Das Analysenergebniss stimmte auf eine Tolylpropionsäure.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	73.17	72.98 pCt.
Wasserstoff	7.31	7.61 »

Die *m*-Tolylpropionsäure krystallisirt aus heissem Wasser in weissen Nadeln, sublimirt leicht zu federartig gruppirten, nadeligen Bildungen; ihr Dampf riecht unangenehm, durchdringend und reizt in hohem Grade zum Husten.

In kaltem Wasser ist die Säure kaum, in heissem nur schwer löslich, aber leicht löslich in Weingeist und Aether.

Silbersalz, $C_7H_7 . C_2H_4 . CO_2Ag$.

Wird zur warmen Lösung des Ammoniumsalzes der *m*-Tolylpropionsäure (dargestellt durch Aufnahme der Säure in ammoniakalischem Wasser und Beseitigung des überschüssigen Ammoniaks) Silbersolution gesetzt, so scheidet sich nach einiger Zeit ein weisses, sehr deutlich krystallinisches Silbersalz aus.

Silberbestimmung:

	Berechnet	Gefunden	
Silber	39.85	39.35	39.84 pCt.

Das tolylpropionsaure Silber ist in kaltem Wasser schwer, in heissem reichlich löslich und kann daher leicht umkrystallisirt werden.

Isophtalsäure, $C_6H_4(CO_2H)_2$.

Oberhalb 200° wirkte verdünnte Salpetersäure auf die *m*-Tolylpropionsäure weiter ein. Statt dieser wird übrigens zweckmässig Isobutyltoluol genommen. Am besten erhitzt man die Mischung ungefähr 12 Stunden auf 200°. Druck im Versuchsrohr bedeutend. Dasselbe enthielt in reichlicher Menge ein gelb gefärbtes krystallinisches Pulver, welches von sehr viel kochendem Wasser aufgenommen wurde, daraus in schwach gelblichen, aber bei wiederholter Krystallisation in farblosen feinen Nadeln anschoss. Die erhaltene Säure schmolz erst oberhalb 300°, und war auch in heissem Wasser sehr wenig löslich, aber reichlich löslich in Weingeist.

Die Analyse bestätigte, dass Isophtalsäure vorlag.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	57.83	57.79 pCt.
Wasserstoff	3.62	3.70 »

Da aber Isophtalsäure entstanden war, so hatte man, nach früher Gesagtem, um über die Constitution der Isobutylbase in's Klare zu kommen, nun ihre Ueberführung in eine Benzoltricarbonsäure anzustreben.

Zunächst handelte es sich um den Austausch des Amids der Isobutylbase gegen Carboxyl und ist dieser Austausch sowohl nach dem Verfahren von Merz und Gasiorowski, als auch nach dem ältern Verfahren von Weith versucht worden.

Bei dem ersten Verfahren werden von der Amidobase aus dargestellt: ihr Formylderivat, daraus das Nitril, dann die Säure.

Nach dem zweiten Verfahren folgen auf einander: der disubstituirte Thioharnstoff, das Senföl, Nitril und wieder die Säure.

Verfahren A.

Isobutyl-*o*-formotoluid, $C_4\overset{V.}{H_9}.\overset{I.}{C}H_3(C_6H_3)\overset{II.}{N}H.CHO$.

Behufs Darstellung der Formylverbindung wurden gleiche Theile Isobutyl-*o*-amidotoluol und conc. Ameisensäure 10 Stunden lang am Rückflusskühler gelinde sieden gelassen. Hierauf habe ich die Reactionsmasse im Oelbade bis 250° erhitzt, um nämlich die überschüssige Säure und allenfalls noch unveränderte Base zu entfernen. Der Rückstand bildete eine braune, syrupdicke Flüssigkeit, welche im Eiskasten erst nach einigen Tagen fest zu werden begann.

Die erstarrte Masse wurde abgewaschen, wiederholt zwischen Filtrirpapier abgepresst und nun vollständig getrocknet. Ihre Tendenz, aus Lösungen zu krystallisiren, ist nicht gross, aber aus der Lösung in verdünnter Ameisensäure erhielt ich doch schöne, farblose Tafeln mit dem constanten Schmelzpunkt 105—106°.

Die Elementaranalyse bestätigte, dass die erwartete Formylverbindung entstanden war.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	75.39	75.28 pCt.
Wasserstoff	8.90	8.94 »

Das isobutylirte *o*-Formotoluid ist in kaltem Wasser kaum, auch in heissem nicht gerade leicht löslich, und beim Erkalten scheidet es sich als Oel aus; von Alkohol und Aether wird es leicht gelöst.

Behufs Ueberführung des Isobutyl-*o*-formotoluids in das

Isobutyl-*o*-tolunitril, $C_4\overset{V.}{H_9}.\overset{I.}{C}H_3(C_6H_3)\overset{II.}{C}N$,

wobei die folgenden Reaktionsphasen:

$$C_4H_9.C_7H_6.N<^{CHO}_{H} + Zn = C_4H_9.C_7H_6.NC + ZnO + H_2$$

$$C_4H_9.C_7H_6.NC = C_4H_9.C_7H_6.CN$$

zu gewärtigen waren, habe ich die obige Formylverbindung mit sehr stark überschüssigem Zinkstaub vermischt, das Gemenge in eine am hintern Ende zugeschmolzene Glasröhre gebracht, Zinkstaub vorgelegt, alsdann zuerst diesen Zinkstaub und hierauf, von vorne nach hinten fortschreitend, das Gemenge erhitzt. Bald machten sich weisse Dämpfe und der Geruch nach Pseudocyanür bemerkbar; später destillirte in reichlicher Menge ein gelbes, süsslich aromatisch riechendes Oel über.

Das Destillat, in der Hauptsache Nitril mit regenerirtem isobutylirtem Toluidin, siedete von ca. 245—251°.

Auch unter anscheinend ganz denselben Umständen schwankten die Ausbeuten an derartigem Destillat bei den verschiedenen Versuchen doch recht erheblich; sie betrugen 60 und 50 pCt. vom Gewicht der angewandten Formylverbindung, aber mitunter noch viel weniger.

Die relativ besten Resultate erhielt ich beim Operiren im kleinen Maassstabe, so mit 5 oder 10 g der Formylverbindung.

Ganz ähnlicher Art waren ferner die Ergebnisse, als ich mein isobutylirtes Formotoluid mit überschüssigem Zinkstaub in einem Fractionirkolben bei Luftausschluss durch Wasserstoff ca. ½ Stunde lang unter Rückfluss kochen liess und nunmehr, da aller Pseudocyanürgeruch verschwunden war, das rohe Nitril abdestillirte.

Die Trennung des Nitrils von der beigemischten Base und seine Reindarstellung bot nicht unerhebliche Schwierigkeiten. Sie gelang am besten, als ich das rohe Nitril mit sehr verdünnter Salzsäure, unter Vermeidung eines Ueberschusses, tüchtig schüttelte, mittelst Aether sonderte und eventuell, wenn es noch keinen gleichmässigen Siedepunkt zeigte, abermals der obigen Behandlung unterzog.

Analysenergebniss:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	83.24	82.99 pCt.
Wasserstoff	8.67	8.94 »

Das Isobutyl-*o*-tolunitril siedet bei 248—249°; in der Vorlage erstarrt es sehr rasch zu einer weissen, krystallinischen Masse. Aus warmem Petroläther krystallisirt das Nitril in langen weissen Nadeln, welche bei 59—60° schmelzen, übrigens, wie auch die destillirte Verbindung, an der Luft sich verändern und nach kurzer Zeit braunroth bis braun geworden sind.

Das Nitril ist in Wasser ganz unlöslich, auch in heissem Petroläther nur spärlich löslich; dagegen löst es sich leicht in Alkohol und in gewöhnlichem Aether.

Trotz seines hoch gelegenen Siedepunktes ist das Isobutyl-*o*-tolunitril schon bei gewöhnlicher Temperatur nicht unerheblich flüchtig, so in auffallender Weise beim freiwilligen Verdunsten seiner ätherischen Lösung.

Dasselbe besitzt einen starken, süsslich aromatischen Geruch, wirkt übrigens schädlich, aufregend, dann betäubend und ruft heftiges Kopfweh hervor.

Isobutyl-*o*-toluylsäure, $C_4\overset{V.}{H}_9 . C\overset{I.}{H}_3(C_6H_3)C\overset{II.}{O}_2H$.

Die Verseifung des Isobutyl-*o*-tolunitrils erfolgt nur schwierig.

Durch conc. Salzsäure bei 150° war das Nitril nach 5 Stunden scheinbar noch unverändert; nach weiterem dreistündigen Erhitzen auf ca. 170° hatte sich eine feste Substanz, wobei einige Krystallnadeln, gebildet, aber die Ausbeute an der neuen Säure war sehr gering.

Leichter als die Salzsäure, obschon noch keineswegs im wünschenswerthen Betrage, wirkt auf das Nitril conc. alkoholische Kalilauge ein.

Nach fünfstündigem Erhitzen auf 160° erhielten die Versuchsröhren zwar noch wenig, dagegen nach fernern 8 Stunden bei derselben Temperatur in reichlicher Menge einen weissen krystallinischen Körper und Ammoniak, aber trotzdem war die Verseifung des Nitrils keineswegs beendet und gelingt ihre vollständige Durchführung überhaupt nur bei sehr anhaltendem, beziehungsweise mehrtägigem Erhitzen auf oben erwähnte Temperatur.

Die Reaktionsmasse aus den Versuchsröhren habe ich, um noch allenfalls unverändertes Nitril zu beseitigen, mit Wasserdampf destillirt; in der Regel blieb etwas weisse, krystallisirte Verbindung — vermuthlich Säureamid — ungelöst; sie wurde abfiltrirt und das Filtrat mit überschüssiger Salzsäure versetzt. Augenblicklich entstand ein weisser, flockiger, deutlich krystallinischer Niederschlag, den ich gut ausgewaschen und durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist in weissen Nadeln erhalten habe. Schmelzpunkt constant 140°.

Analysenergebniss wie erwartet:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	75.00	74.87 pCt.
Wasserstoff	8.33	8.49 »

Die Isobutyl-*o*-toluylsäure ist in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, in heissem Wasser etwas löslich, aber leicht löslich in Alkohol und Aether.

Behufs weiterer Charakterisirung der Säure ist ihr

Silbersalz, $C_4H_9 . C_7H_6 . CO_2Ag$,

untersucht worden.

Dieses Salz entsteht als ein weisser, flockiger Niederschlag, wenn man zur Lösung der Ammoniumverbindung Silbernitrat setzt. Der in kaltem Wasser schwer lösliche Niederschlag wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, worin er sich reichlich löst, in farblosen Blättchen und rein erhalten.

Silbergehalt der bei 100° getrockneten Verbindung:

	Berechnet	Gefunden
Silber	36.12	36.08 pCt.

Es hatte ein erhebliches Interesse zu ermitteln, ob sich die obige Isobutyl-*o*-toluylsäure nicht auch nach der Methode von Weith, aromatische Amine in Carbonsäuren überzuführen, darstellen lasse, weil dadurch wenigstens in hohem Grade wahrscheinlich geworden wäre, dass bei dem Uebergang des Isobutyl-*o*-amidotoluols in Carbonsäure eine Verschiebung der Atome im Molekül nicht vorkommt.

Verfahren B.

Di-*o*-toluisobutylthioharnstoff, $CS(NH.C_7H_6.C_4H_9)_2$.

Bei der Darstellung dieses Harnstoffs kam folgender Reaktionsvorgang in Betracht:

$$2N\begin{cases}C_7H_6.C_4H_9\\H_2\end{cases} + CS_2 = CS\left(N\begin{cases}C_7H_6.C_4H_9\\H\end{cases}\right)_2 + H_2S.$$

Werden Isobutyl-*o*-amidotoluol und überschüssiger Schwefelkohlenstoff in weingeistiger Lösung unter Rückfluss erhitzt, so entweicht bald und reichlich Schwefelwasserstoff. Die Lösung begann nach etwa 24 Stunden eine grün gefärbte, körnig krystallinische Masse abzusetzen, deren Menge mehr und mehr zunahm. Nach ca. achttägigem Erhitzen hinterliess eine Probe der weingeistigen Flüssigkeit nur noch wenig Rückstand und war also die Reaktion wenigstens in der Hauptsache vollständig geworden.

Der ausgeschiedene Schwefelharnstoff wurde nun abfiltrirt (Filtrat senfölhaltig), mit kaltem Alkohol abgewaschen, dann in kochendem Alkohol gelöst, aus dem er in langen, dünnen, seidenartig glänzenden Nadeln anschoss. Die Krystalle schmolzen so und umkrystallisirt bei 184°.

Schwefelbestimmung:

	Berechnet	Gefunden
Schwefel	8.69	8.42 pCt.

Der Di-*o*-toluisobutylthioharnstoff ist in kaltem Weingeist sehr wenig, in heissem spärlich löslich, von Aether wird er leicht gelöst.

Ausbeute an reinem Thioharnstoff 70 pCt. der theoretischen Menge.

Versuche, die Bildung des Harnstoffs aus Isobutyl-*o*-amidotoluol und Schwefelkohlenstoff durch hinzugenommenes Aetzkali zu beschleunigen, zeigten, dass er in dieser Weise allerdings schnell entsteht, aber die völlige Reinigung macht mehr Umstände, und ist daher das erste Verfahren vorzuziehen.

o-Toluisobutylsenföl, $\overset{V.}{C_4H_9}.\overset{I.}{CH_3}(C_6H_3)N\overset{II.}{C}S$.

Bemerkenswerther Weise entsteht dieses Senföl bei der Wechselwirkung des Isobutyl-o-amidotoluols und Schwefelkohlenstoffs neben dem Di-o-tolylisobutylthioharnstoff — allerdings in nur geringer Menge.

Der rohe Schwefelharnstoff roch unverkennbar nach Senföl. Ich habe ihn mit wenig kaltem Alkohol abgewaschen und die Mutterlauge sowie den Waschalkohol abdestillirt, wobei ein braunes Oel zurückblieb. Dasselbe wurde von Wasserdampf mit fortgerissen und erstarrte im Destillat zu einer weissen, krystallinischen Masse, welche alle Eigenschaften von in anderer, mehr üblicher Weise dargestelltem o-Toluisobutylsenföl zeigte, so auch bei 46° schmolz und zweifellos diese Verbindung war.

Das Senföl scheint wenigstens theilweise aus zuvor gebildetem Thioharnstoff durch die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff zu entstehen und muss wohl folgende Reaktion angenommen werden:

$$CS(NH.C_7H_6.C_4H_9)_2 + CS_2 = 2CS(NC_7H_6.C_4H_9 + H_2S.$$

20 g Di-o-toluisobutylthioharnstoff, zehn Tage mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff gekocht, lieferten 1.05 g Senföl.

Um das o-Toluisobutylsenföl in grösserer Menge zu erhalten, habe ich den Thioharnstoff, nach A. W. Hofmann's Verfahren, mit überschüssiger syrupöser Phosphorsäure vom Volgew. 1.75 rückfliessend erhitzt. Bald fand ein starkes Aufschäumen statt und condensirten sich im Kühler immer zahlreichere Oeltropfen. Nach circa einer halben Stunde schien die Senfölbildung beendet zu sein, wesshalb ich das Erhitzen aussetzte. Der ölige Rückstand erstarrte bald zu einer schmutziggelben Masse aus central gruppirten, langen Nadeln.

Behufs der Reingewinnung des Senföls wurde die Reaktionsmasse mit Wasserdampf behandelt, wobei jenes langsam als ein noch gelbes Liquidum überging, das schon im Kühlrohr langnadelig krystallisirt erstarrte. Durch abermalige Destillation mit Wasser wurde das Senföl rein weiss erhalten.

Schwefelbestimmung:

	Berechnet	Gefunden
Schwefel	15.61	15.74 pCt.

Das o-Toluisobutylsenföl bildet lange Nadeln, schmilzt bei 46° und siedet unter beginnender Zersetzung von 275—280°. Es ist in Alkohol und Aether leicht, in Petroläther nur wenig löslich.

Die Ausbeute an reinem o-Toluisobutylsenföl betrug 30 pCt. vom Gewicht des Schwefelharnstoffs.

Nitril und Säure aus dem *o*-Toluisobutylsenföl.

Das Senföl wurde in einem Fraktionirkolben mit überschüssigem, unmittelbar vorher schwach im Leuchtgasstrom geglühtem Kupferpulver vermengt, alsdann im Oelbad unter Ausschluss der Luft durch Kohlendioxyd auf circa 220° erhitzt. Sehr bald schwärzte sich das Kupfer und trat intensiver Pseudocyanürgeruch auf, der nach mehrstündigem Erhitzen dem aromatischen Nitrilgeruch wich. Als hierauf stärker erhitzt wurde, ging von 247—249° ein helles Oel über, das in der Vorlage zu einer weissen, nadelig krystallisirten Masse erstarrte und nach wiederholter Destillation über metallischem Kupfer durchaus constant bei 248° siedete. Dies ist auch der Siedepunkt des Nitrils aus dem Isobutyl-*o*-formotoluid.

Aus heissem Petroläther krystallisirte die neue Verbindung gleichfalls in weissen Nadeln, welche wiederum ganz so wie jenes Nitril bei 59—60° schmolzen.

Dass eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_4H_9 . C_7H_6 . CN$ entstanden war, bestätigte die Elementaranalyse:

Gefunden: Kohlenstoff 82.99 pCt., Wasserstoff 8.94 pCt., berechnet s. a. a. O.

Durch langstündiges Erhitzen des Nitrils aus Senföl mit concentrirter alkoholischer Lauge auf 160—170° u. s. w. erhielt ich eine mit der früher beschriebenen Isobutyl-*o*-toluylsäure, $C_4H_9 . C_7H_6 . CO_2H$, offenbar identische Substanz. Die beiden Präparate stimmten in den Löslichkeits- sowie Krystallisationsverhältnissen durchaus überein und schmolzen auch, genau gleich, bei 140°.

Hiernach steht fest, dass das Isobutyl-*o*-amidotoluol bei der Verarbeitung auf Säure, ob nach Merz und Gasiorowski oder nach Weith, immer in eine und dieselbe Isobutyltoluylsäure übergeht.

Es war nun zu ermitteln, ob bei der Oxydation der Isobutyl-*o*-toluylsäure Trimellithsäure oder Hemimellithsäure entsteht.

Durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wird die isobutylirte Säure bei Wasserbadtemperatur und sogar beim lebhaften Kochen nur langsam angegriffen, so dass von dem in berechneter Menge angewandten Permanganat nach fünf Tagen noch ein geringer Rest vorhanden war, welcher durch etwas Weingeist zerstört wurde. Aus dem Filtrat habe ich unter Anwendung im Wesentlichen des Verfahrens, welches Bayer (Ann. Chem. Pharm., Spb. VII, 40) für die Isolirung der Trimellithsäure angiebt, eine Substanz abgeschieden, welche durchaus an diese Säure erinnerte, aber die Ausbeute war gering und reichte zu einlässlicher Untersuchung nicht aus.

Bessere Resultate ergab die Oxydation der Isobutyl-*o*-toluylsäure mit verdünnter Salpetersäure. Ich erhitzte die isobutylirte Säure mit überschüssiger Salpetersäure vom Vg. 1.12 fünf Stunden auf ca. 240°. Das Versuchsrohr enthielt neben der Salpetersäure gelbliche, ölige Tropfen; beim Oeffnen zeigte sich mässiger Druck. Die Salpetersäure wurde auf dem Wasserbade entfernt; es hinterblieb viel Oel. Diesen Rückstand habe ich in etwas Ammoniak aufgenommen, die Lösung über Schwefelsäure abdunsten lassen, wobei in reichlicher Menge concentrisch gruppirte Nadeln anschossen. Die Nadeln wurden in Wasser gelöst, Chlorbaryum zugegeben, das Ganze stark eingeengt; nun krystallisirte ein Baryumsalz in kleinen Warzen. Das abgewaschene Salz ist durch Schwefelsäure zerlegt, die ausgeschiedene Säure unter Benutzung von Aether isolirt, dann in wenig warmem Wasser gelöst worden.

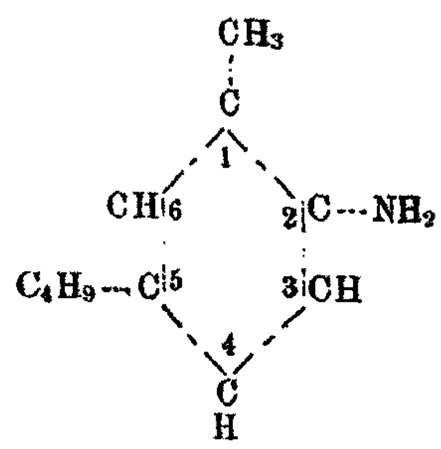
Die über Schwefelsäure abdunstende Lösung setzte Krystallwarzen ab, welche bei 216—217° schmolzen. Rasch erhitzt, destillirte die neue Säure in Oeltropfen, welche aber sehr bald nadelig krystallinisch erstarrten. Schmp. 157—158°.

Die Trimellithsäure soll bei 216—218°, ihr Anhydrid, das beim Erhitzen der Säure entsteht, bei 157—158° schmelzen, auch stimmen meine übrigen Beobachtungen mit den Angaben über die Trimellithsäure überein, so dass ich also ganz sicher diese Säure erhalten habe.

Die Elementaranalyse lieferte die für eine Benzoltricarbonsäure, $C_6H_3(CO_2H)_3$, geforderten Werthe.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	51.43	51.39 pCt.
Wasserstoff	2.86	3.16 »

Das Isobutyl-*o*-amidotoluol ist also einerseits in Isophtalsäure, anderseits in Trimellithsäure übergeführt worden, und es kann hiernach (siehe Früheres) nur die folgende *o*-*m*-Verbindung sein:



Zu dem eben erwähnten Resultate bin ich auch auf einem andern Wege gelangt.

War nämlich im Molekül des Isobutyl-*o*-amidotoluols die Parastellung zum Amid in der That durch Isobutyl besetzt, so konnte beim Erhitzen des Dimethylderivats dieser Base, des Dimethyl-*o*-toluisobutylamins, mit Benzotrichlorid und Chlorzink ein dem Malachitgrün entsprechender Farbstoff, wenigstens nach Maassgabe durch vorhandene zahlreiche Thatsachen, nicht entstehen.

Dimethyl-*o*-toluisobutylamin, $C_4\overset{V.}{H}_9 . \overset{I.}{C}H_3(C_6H_3)\overset{II.}{N}(CH_3)_2$.

Diese Verbindung habe ich aus dem *o*-Toluisobutylamin, unter intermediärer Bereitung des Trimethyl-*o*-toluisobutylammoniumjodürs sowie der entsprechenden Ammoniumbase, dargestellt.

o-Toluisobutylamin und Jodmethyl reagiren nicht in der Kälte, wohl aber beim Erwärmen, und zwar unter Entwicklung von Jodwasserstoff.

Das Gemenge der beiden Körper, welches überschüssiges Jodmethyl enthielt, erstarrte nach mehrstündigem rückfliessendem Kochen zu einer röthlichen, krystallinischen Masse. Die Masse, offenbar das erwartete Ammoniumjodid, wurde durch scharfes Pressen von noch anhängender dunkler Flüssigkeit befreit, in Wasser aufgenommen, mit Silberoxyd digerirt, hierauf das Filtrat vom Jodsilber eingedampft und der Rückstand ohne Weiteres destillirt. Hierbei ging ein aromatisch riechendes, basisches Oél über, welches nach zweimaliger Fraktionirung constant bei 250—251° siedete.

Die Oelbase bildete mit Chlorwasserstoff ein weisses, krystallinisches, in Wasser leicht lösliches Salz. Durch Platinchlorid entstand in der noch mit Salzsäure versetzten Lösung ein röthlicher, öliger Niederschlag, der abgewaschen wurde und im Exsiccator zu einer krystallinischen Masse erstarrte.

Sein Platingehalt war gemäss demjenigen nach der Formel:

$$[C_4H_9 . C_7H_6 . N(CH_3)_2 . HCl]_2PtCl_4.$$

	Berechnet	Gefunden
Platin	24.81	24.31 pCt.

Ich habe das Dimethyl-*o*-toluisobutylamin mit Benzotrichlorid und Chlorzink erhitzt, aber hierbei nur eine rothbraune Masse und keine Spur von Grünfärbung erhalten, während die Malachitgrünreaktion mit dimethylirtem *o*-Toluidin unter sonst gleichen Umständen in ganz vorzüglicher Weise eintrat.

II. 3-Isobutyl-2-amidotoluol, $\overset{III.}{C_4H_9} . \overset{I.}{C}H_3(C_6H_3)\overset{II.}{N}H_2$.

Bei der Darstellung dieser Base verfuhr ich zunächst nach den Angaben von Hrn. Erhardt.

o-Toluidin wurde mit seinem gleichen Gewicht Chlorzink und dem halben Gewicht Isobutylalkohol acht Stunden auf 270—280° erhitzt, dann der Röhreninhalt, eine röthlichgelbe, gestreifte Masse, in stark salzsäurehaltigem Wasser gelöst, worauf ich überschüssiges Ammoniak zufügte, das ausgeschiedene Oel mittelst Aether sonderte und der Destillation unterwarf. Die Hauptmenge siedete von 230—260°. Ich habe diese Partie unter fortwährendem Umschütteln in überschüssige, stark verdünnte Schwefelsäure gegossen und hierbei ein weisses, flockiges Sulfat erhalten; dasselbe ging beim anhaltenden Kochen (unter Rückfluss) in Lösung, wurde von einem öligen Rückstand durch ein Doppelfilter getrennt und krystallisirte aus dem erkalteten Filtrat in glänzenden, noch gelblichen Blättchen.

Das Krystallisationsprodukt wurde ausgewaschen, abgepresst, mit Lauge erwärmt, die frei gewordene Base wieder gesondert, abermals in schwefelsaures Salz verwandelt, dieses umkrystallisirt u. s w., bis ich schliesslich ganz farblose Krystalle erhielt, die sich auch beim anhaltenden Liegen an der Luft nicht mehr gelb färbten.

Aus solchem Sulfat dargestellte Base siedete, wie Erhardt angiebt, bei 243—244°.

Das eben angeführte Verfahren liefert ein ganz reines Präparat, aber auf etwas umständlichem Wege.

Ich habe nun gefunden, dass die Reinigung der rohen, offenbar secundäres Amin mitenthaltenden Base (Siedepunkt 230—260°), auch ohne die Bereitung von schwefelsaurem Salz, einfach durch Destillation mit Wasser gelingt. Zuerst geht mit dem Wasserdampf relativ rasch ein helles Oel über, später folgen sehr langsam gelbe, dickflüssige Tropfen und ist die Vorlage zu wechseln, sobald sich diese zeigen. Das helle Oel wird zweckmässig nochmals so wie oben destillirt; alsdann siedet es innerhalb weniger Grade und man bekommt durch fraktionirte Destillation leicht eine einheitliche, nämlich zwischen 243—244° kochende Verbindung.

Die Erhardt'sche Base hat hiernach ungefähr denselben Siedepunkt wie das von mir erhaltene Amin (243—244°); sie riecht gleichfalls aromatisch, aber doch in anderer Weise und weniger angenehm; ihr salzsaures und ebenso ihr schwefelsaures Salz krystallisirt in Blättchen, die entsprechenden Salze des isomeren Amins bilden Nadeln; auch ist die Oxalsäureverbindung dieses Amins in Aether reichlich löslich, diejenige der andern Base so gut wie nicht löslich.

Den Schmelzpunkt des Acetyl- und Benzoylderivats der Base von Erhardt habe ich, so wie er, bei 141 und 142° gefunden; erstere Verbindung krystallisirt in langen, seidenglänzenden Nadeln, letztere in silberglänzenden Blättchen.

Dagegen schmilzt die Acetylverbindung meines Isobutylamidotoluols bei 162°, seine Benzoylverbindung bei 168° und beobachtet man hier

gerade umgekehrt, dass jene Verbindung glänzende weisse Blätter, diese dagegen kleine weisse Nadeln bildet.

Die Constitution der Erhardt'schen Base habe ich auf genau demselben Wege, wie diejenige meines Amins, festzustellen versucht. Daher kam es vor Allem darauf an, den ihr zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff, also ein

$$\text{Isobutyltoluol, } C_6H_4\begin{cases}CH_3\\C_4H_9\end{cases}$$

zu isoliren und aus diesem die entsprechende Benzoldicarbonsäure darzustellen.

Die Base wurde, unter Anwendung der theoretisch gerade ausreichenden Salzsäuremenge, sonst nach üblichem Verfahren, in das entsprechende Diazochlorid übergeführt und das Diazochlorid in eiskalter Lösung langsam, schliesslich bis zum Ueberschuss mit Zinnsalz versetzt.

Zunächst fand nach jedem Zusatz von Zinnsalz stürmische Gasentwicklung statt; die Flüssigkeit verwandelte sich in einen dicken, weissen Schaum; sie ist später, behufs etwaiger Klärung, ein paar Stunden sich selbst überlassen und dann am Rückflusskühler nach und nach bis zum Sieden erhitzt worden. Wiederum entwich stromweise Stickstoff und erschien jetzt in reichlicher Menge ein aufschwimmendes, gelb gefärbtes Oel.

Das Oel ging mit Wasserdampf farblos und leicht über, wurde dann noch über Phosphorsäureanhydrid rektificirt; es roch aromatisch in der Art des früher besprochenen *m*-Isobutyltoluols und siedete ebenfalls zwischen 184—185°.

Auch lieferte die Analyse des neuen Präparats die erwarteten Werthe.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	89.19	89.04 pCt.
Wasserstoff	10.81	10.91 »

Dass der Kohlenwasserstoff aus der Erhardt'schen Base in der That das *m*-Isobutyltoluol ist, beweisen jedoch am sichersten seine Oxydationsprodukte.

Ich erhitzte den Kohlenwasserstoff mit verdünnter Salpetersäure 6 Stunden auf 180°. Alles Oel im Versuchsrohr war in eine feste, krystallinische Masse übergegangen; sie löste sich in viel kochendem Wasser, schoss daraus beim Erkalten in weissen Nadeln vom Aussehen der *m*-Tolylpropionsäure an und schmolz auch wie diese Verbindung bei 125°.

Beim Erhitzen der neuen Säure mit verdünnter Salpetersäure während 12 Stunden auf 240° entstand ein krystallinisches, selbst in kochendem Wasser nur wenig lösliches Pulver, welches erst oberhalb 300° in Fluss kam.

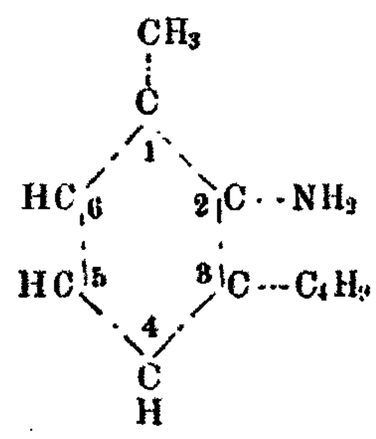
Dass ich, wie diese Eigenschaften wahrscheinlich machen, Isophtalsäure, $C_6H_4(CO_2H)_2$, erhalten hatte, bestätigte eine Elementaranalyse.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
Kohlenstoff	57.83	58.16	58.04 pCt.
Wasserstoff	3.62	4.37	4.02 »

Hiernach steht durchaus fest, dass der Base von Erhardt und meiner Base ein und derselbe Kohlenwasserstoff, das *m*-Isobutyltoluol, zu Grunde liegt.

Der Theorie nach kann das *m*-Isobutyltoluol und also auch die Isophtalsäure nur aus zwei Isobutyl-*o*-amidotoluolen entstehen.

Der früher besprochenen Isobutylbase kommt das Stellungsverhältniss $CH_3 : C_4H_9 : NH_2 = 1:5:2$ zu, so dass für das Erhardt'sche Amin nur noch das Verhältniss $CH_3 : C_4H_9 : NH_2 = 1:3:2$ übrig bleibt. Dieses Amin muss also das 3-Isobutyl-2-amidotoluol sein.



Versuche, das Erhardt'sche Isobutyl-*o*-amidotoluol, behufs anderweitiger Ergründung von dessen Constitution und unter Einhaltung der sub A und B für meine Base angegebenen Wege, schliesslich in eine Benzoltricarbonsäure (Hemimellithsäure) überzuführen, haben zwar das angestrebte Ziel noch nicht erreichen lassen, aber sie lehren doch einige neue Verbindungen kennen, deren Besprechung von Interesse sein dürfte.

Verfahren A.

Isobutyl-*o*-formotoluid, $\overset{III.}{C_4H_9} . \overset{I.}{C}H_3(C_6H_3)\overset{II.}{N}H . CHO$.

Das isobutylirte *o*-Toluidin wurde mit überschüssiger concentrirter Ameisensäure 24 Stunden unter Rückfluss gekocht und das dunkelrothe Reaktionsprodukt, um alle Säure zu entfernen, schliesslich auf 215°

erhitzt. Der ölige Rückstand erstarrte über Eis zu einer compakten, undeutlich krystallinischen Masse, welche ich mit Wasser abgespült, scharf abgepresst, dann wiederholt aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt und so in weissen Krystallblättern vom Schmelzpunkt 103 bis 105° erhalten habe.

Analysenergebniss conform obiger Formel.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	75.39	75.33 pCt.
Wasserstoff	8.90	9.00 »

Das Isobutyl-*o*-formotoluid ist auch in siedendem Wasser fast unlöslich, aber leicht löslich in kaltem Alkohol und Aether und wird am besten aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Behufs Ueberführung in:

Isobutyl-*o*-tolunitril, $\overset{III.}{C_4H_9} . \overset{I.}{C}H_3(C_6H_3)\overset{II.}{C}N$

wurde die Formylverbindung mit stark überschüssigem Zinkstaub unter Rückfluss erhitzt. Zuerst erschienen weisse, ausgesprochen nach Pseudocyanür riechende Dämpfe, aber bald darauf machte sich der Nitrilgeruch bemerkbar und habe ich das Reaktionsprodukt nach circa halbstündigem Erhitzen abdestillirt. Bei 240 bis 248° ging ein gelbes, dickes, stark aromatisch riechendes Oel, offenbar das erwartete Nitril, über, welches von zurückgebildeter Base durch Säure befreit wurde und nunmehr bei 242° bis 244° siedete.

Das Isobutyl-*o*-tolunitril bildet bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Oel, erstarrt aber in einer Kältemischung zu einer weissen, krystallinischen, dichten Masse, die bei Zimmertemperatur wieder schmilzt. Geruch durchdringend aromatisch. Von Alkohol und Aether wird das Nitril schon in der Kälte leicht gelöst.

Die Ausbeute an rohem Nitril betrug bei verschiedenen Versuchen ungefähr 30, an ganz reinem Präparat gut 20 pCt. vom Gewicht der angewandten Formylverbindung.

Isobutyl-*o*-toluylsäure, $\overset{III.}{C_4H_9} . \overset{I.}{C}H_3(C_6H_3)\overset{II.}{C}O_2H$.

Durch concentrirte Salzsäure, bei 120—150°, wird das obige Nitril, wie die früher beschriebene isomere Verbindung, in nur wenig erfreulicher Weise verändert. Zwar hatten sich nach sechsstündigem Erhitzen einige Krystallblätter gebildet, aber die Hauptmasse des Nitrils war in eine schwarze, harzartige Substanz übergegangen.

Bessere Dienste als Salzsäure leistete auch hier überschüssige, concentrirte, weingeistige Kalilauge.

Das Versuchsrohr enthielt, nach fünfstündigem Erhitzen des Nitrils mit solcher Lauge auf 150°, ausser flüssigen Theilen sehr viel von einer gelben, krystallinischen Masse. Durch warmes Wasser ging sozusagen Alles in Lösung; sie wurde vom Weingeist durch Kochen

befreit, hierauf mit überschüssiger Salzsäure vermischt, wobei sofort ein dichter, flockiger, krystallinischer Niederschlag entstand.

Der sorgfältig ausgewaschene, dann in verdünntem warmem Weingeist gelöste Niederschlag krystallisirte beim Erkalten in weissen, silberglänzenden Blättchen, welche so und umkrystallisirt bei 132° schmolzen. Die Krystalle waren auch in kochendem Wasser nur wenig, dagegen in Alkohol und Aether schon in der Kälte leicht löslich.

Ihre Analyse bestätigte, dass eine isobutylirte Toluylsäure entstanden war.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
Kohlenstoff	75.00	75.32	75.12 pCt.
Wasserstoff	8.33	8.65	8.40 »

Behufs weiterer Kennzeichnung obiger Säure habe ich ihr

Silbersalz, $C_4H_9 . C_7H_6 . CO_2Ag$

untersucht.

Dasselbe entsteht als eine weisse, flockige, krystallinische Fällung, wenn man zur Lösung des Ammoniumsalzes Silbersolution setzt.

Der Niederschlag ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich und krystallisirt daraus in farblosen Blättchen.

Silberbestimmung:

	Berechnet	Gefunden
Silber	36.12	35.94 pCt.

Verfahren B.

Di-*o*-toluisobutylthioharnstoff, $CS(NH . C_6H_3 . CH_3 . C_4H_9)_2$.

Das Erhardt'sche Isobutyl-*o*-amidotoluol (*o*-Toloisobutylamin) und überschüssiger Schwefelkohlenstoff wirken beim Erwärmen in weingeistiger Lösung lebhaft auf einander ein. Nach ungefähr dreitägigem, rückfliessendem Sieden hatte die Schwefelwasserstoffentwicklung so gut wie vollständig aufgehört, und beim Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu einer gelb gefärbten, nadelig krystallinischen Masse. Die Masse wurde ausgewaschen, aus warmem Weingeist umkrystallisirt und hierbei mit dem constanten Schmelzpunkt 175° erhalten.

Schwefelbestimmung:

	Berechnet	Gefunden
Schwefel	8.69	8.73 pCt.

Der hier besprochene Di-*o*-toluisobutylthioharnstoff löst sich in warmem Weingeist leichter auf, als der früher beschriebene isomere Thioharnstoff, und krystallisirt aus der Lösung in feinen weissen, glänzenden Nadeln.

Unterschiedlich zu der isomeren Verbindung wird der neue Thioharnstoff von Schwefelkohlenstoff nicht angegriffen; auch war bei seiner Darstellung ein senfölartiger Körper in den Mutterlaugen nicht nachzuweisen.

Toluisobutylsenföl, $\overset{III.}{C_4H_9}.\overset{I.}{CH_3}(C_6H_3)\overset{II.}{N}CS$.

Wird der Thioharnstoff mit syrupöser Phosphorsäure erhitzt, so schäumt die Mischung nach kurzer Zeit heftig auf und erscheinen im Rückflusskühler zahlreiche Oeltropfen. Nach etwa 20 Minuten, vom Aufschäumen an gerechnet, wurde das Reaktionsprodukt mit Salzsäure versetzt und mit Wasserdampf destillirt, wobei in grosser Menge ein gelb gefärbtes Oel überging. Das Oel ist durch erneute solche Destillation gereinigt und farblos erhalten, schliesslich für sich destillirt worden.

Analysenergebniss:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	70.24	70.14 pCt.
Wasserstoff	7.31	7.48 »

Das *o*-Toluisobutylsenföl bildet eine weisse, blätterig krystallinische Masse, schmilzt bei 44° und siedet constant bei 267°.

Von Alkohol und Aether wird das Senföl leicht gelöst; aus den langsam abdunstenden Lösungen krystallisirt es in weissen Blättern. Die Ausbeute an *o*-Toluisobutylsenföl betrug über 70 pCt. der theoretischen Menge.

Durch Kupferpulver bei 180° wird das Senföl entschwefelt, das Metall schwärzte sich rasch; auch entwickelte sich ein intensiver Pseudocyanürgeruch, welcher aber nach mehrstündigem Erhitzen auf 220° dem Geruch nach Nitril wich. Das Nitril wurde abdestillirt, über frisches Kupfer rectificirt und in dieser Weise als ein kaum noch gelbliches, übrigens stark aromatisch riechendes Oel erhalten. Ausbeute ungefähr 20 pCt. vom Gewicht des angewandten Senföls.

Das Nitril, $C_4H_9.C_7H_6.CN$, aus Senföl siedete gleich demjenigen aus der Formylverbindung bei 243 bis 244°, wollte aber im Gegensatz zu diesem auch beim längern Verweilen in einer Schnee-Kochsalzmischung nicht erstarren. Doch muss diese Abweichung als nicht wesentlicher Art angesehen, wohl einer spurweisen Verunreinigung zugeschrieben werden, da ich bei der Verseifung des Nitrils eine mit der früher beschriebenen

Isobutyl-*o*-toluylsäure, $C_4H_9.C_7H_6.CO_2H$

identische Verbindung erhielt.

Die Verseifung des Nitrils und Reindarstellung der Säure geschah nach einem schon anderwärts mitgetheilten Verfahren.

Die hierbei erhaltene Säure krystallisirte wiederum in silberglänzenden Blättchen, schmolz ebenfalls bei 132° und stimmte zudem in den Löslichkeitsverhältnissen mit der aus dem Isobutyl-*o*-formotoluid dargestellten Säure durchaus überein.

Dass wieder die gleiche Säure entstanden war, bestätigte auch das Silbersalz $C_4H_9 . C_7H_6 . CO_2Ag$, welches sich mit der früher beschriebenen Silberverbindung in alle Eigenschaften theilte.

Silberbestimmung:

	Berechnet	Gefunden
Silber	36.12	36.05 pCt.

Also liefern das Verfahren A und B nur ein und dieselbe Isobutyl-*o*-toluylsäure und wird dadurch sehr wahrscheinlich gemacht, dass eine Umlagerung im Molekül in keinem der beiden Fälle stattfindet.

Mehrfach abgeänderte Versuche, um aus der Isobutyl-*o*-toluylsäure durch Oxydation eine Tricarbonsäure, speciell die Hemimellithsäure zu erlangen, haben noch nicht zum Ziele geführt, sind allerdings noch keineswegs abgeschlossen, aber wegen Mangel an Ausgangsmaterial bin ich vor der Hand gezwungen, die Untersuchungen auszusetzen.

Es hätte Interesse gehabt, noch zu constatiren, dass das dimethylirte Derivat der Erhardt'schen Base die Malachitgrünreaktion zu liefern vermag; merkwürdiger Weise jedoch ist die Darstellung eines solchen Derivats, also eines tertiären Amins, nicht gelungen.

Jodmethyl wirkt auf das 3-Isobutyl-2-amidotoluol weder in der Kälte noch auf dem Wasserbade und sogar bei 150° nicht oder doch nur sehr wenig ein. Die grosse Hauptmenge des Amins hatte nach wie vor denselben Siedepunkt und war offenbar intakt geblieben.

Gleichen Misserfolg hatten auch Versuche, das 3-Isobutyl-2-amidotoluol in Gegenwart von Kalilauge zu methyliren, selbst bei 140° trat eine Umsetzung nicht ein.

Auch das sonst so sehr aktive Benzylchlorid konnte mit der isobutylirten Base erhitzt werden, ohne dass eine Reaktion stattfand.

Zusammenfassung.

Werden salzsaures *o*-Toluidin und Isobutylalkohol mehrstündig auf 280—290° erhitzt, so entsteht in grosser Ausbeute eine isobutylirte primäre Base, also ein Isobutyl-*o*-amidotoluol, $C_4H_9 . C_7H_6 . NH_2$.

Dieses Amin ist ein farbloses, angenehm aromatisch riechendes Oel, welches bei 243° siedet. Bildet gut charakterisirte Salze. Das salzsaure Salz und das schwefelsaure Salz, $C_{11}H_{17}N . HCl$ und

$(C_{11}H_{17}N)_2 . H_2SO_4$, krystallisiren in Nadeln; ersteres löst sich in kaltem Wasser reichlich, letzteres nur wenig auf. Auch das Oxalat bildet nadelige Krystalle und wird von Aether leicht gelöst.

Acetylderivat, $C_{11}H_{15}NH . C_2H_3O$. Krystallisirt in weissgrauen, glänzenden Blättern; löst sich leicht in Weingeist, so gut wie nicht in Wasser. Schmelzpunkt 162°.

Benzoylderivat, $C_{11}H_{15}NH . C_7H_5O$. Kleine, weisse Nadeln. Schmelzpunkt 168°.

Das Isobutyl-*o*-kresol, $C_4H_9 . C_7H_6 . OH$, und der Jodkohlenwasserstoff, $C_4H_9 . C_7H_6J$, wurden aus der Base, unter intermediärer Bereitung von Diazosalz, dargestellt.

Das Kresol ist eine gelbliche, dicke, schwach aromatisch riechende Flüssigkeit und siedet bei 235—237°.

Der Jodkohlenwasserstoff krystallisirt in langen, weissen Nadeln, schmilzt bei 34—35° und siedet bei 264—265°.

Durch verdünnte Salpetersäure kommt das isobutylirte *o*-Jodtoluol um sein Jod, geht zuerst in eine Nitrotolylisobuttersäure,

$$C_7H_6 . NO_2 . CH_2 . CH{<}^{CH_3}_{CO_2H},$$

hierauf langsam in eine Nitrotolylpropionsäure,

$$C_7H_6 . NO_2 . CH_2 . CH_2CO_2H,$$

über.

Die erste dieser Säuren erhält man aus heissem Wasser in langen, feinen Nadeln, die zweite in dicken Nadeln bis Prismen. Beide Säuren sind in kaltem Wasser fast unlöslich, auch in kochendem nicht leicht löslich; noch am leichtesten, und zwar unter vorherigem Schmelzen, löst sich die Nitrotolylbuttersäure. Schmelzpunkt dieser Verbindung 139°, der Nitrotolylpropionsäure circa 136°.

Ungefähr denselben Siedepunkt wie mein Isobutyl-*o*-amidotoluol besitzt auch das isomere Amin, welches Hr. Erhardt aus *o*-Toluidin mit Isobutylalkohol und Chlorzink erhalten hat, aber es riecht anders, — weniger angenehm. Sein salzsaures und schwefelsaures Salz krystallisiren in Blättchen und nicht in Nadeln; erstere Verbindung ist in Wasser leichter, die zweite schwerer löslich als das entsprechende Salz meiner Base.

Das Oxalat der Erhardt'schen Base wird von Aether kaum gelöst.

Ihr Acetylderivat bildet lange Nadeln, das Benzoylderivat Blätter, also genau umgekehrt, wie die gleichnamigen Abkömmlinge der isomeren Base; auch schmelzen jene Derivate um 21° und 26° niedriger, als letztere Verbindungen, und zwar bei 141° und 142°.

Nähere Untersuchung hat gezeigt, dass mein Amin als das 5-Isobutyl-2-amidotoluol ($CH_3 : NH_2 : C_4H_9 = 1 : 2 : 5$), das Erhardt'sche

Isomere als das 3-Isobutyl-2-amidotoluol ($CH_3 . NH_2 . C_4H_9 = 1:2:3$) bezeichnet werden muss.

Durch Einwirkung von Zinnsalz auf die Diazochloride aus den beiden Basen wurde ein und derselbe Kohlenwasserstoff, das gleiche Isobutyltoluol, $C_4H_9 . C_7H_7$, erhalten.

Bildungsgleichung:

$$C_4H_9 . C_7H_6 . N_2Cl + SnCl_2 + H_2O = C_4H_9 . C_7H_7 + SnOCl_2 + HCl + N_2.$$

Die beiden Präparate siedeten übereinstimmend bei 185°, hatten überhaupt gleiche Eigenschaften, und ihre Oxydationsprodukte waren durchaus identisch.

Durch verdünnte Salpetersäure bei 180° entstand aus jedem der Präparate die gleiche, in Nadeln krystallisirende Säure $C_{10}H_{12}O_2$, mit dem Schmelzpunkte 125°, sehr wahrscheinlich eine Tolylpropionsäure, $CH_3(C_6H_4)CH_2 . CH_2 . CO_2H$, und wurde diese Säure beim weiteren Erhitzen auf 240° glatt zu Isophtalsäure, $C_6H_4(CO_2H)_2$, oxydirt.

Daraus wird ersichtlich, dass den beiden Isobutylamidotoluolen nur ein und derselbe, und zwar derjenige Kohlenwasserstoff zu Grunde liegt, welchen Kelbe aus der Harzessenz abgeschieden und als das *m*-Isobutyltoluol erkannt hat.

Behufs weiterer Aufklärung, bezw. Unterscheidung der Constitution obiger Amidokohlenwasserstoffe war maassgebend, dass der Theorie nach nur zwei *m*-Isobutyl-*o*-amidotoluole denkbar sind und dass aus dem einen von ihnen, wenn alle Wasserstoffsubstituenten im Benzolkern durch Carboxyl ersetzt werden, die Trimellithsäure, aus dem andern die Hemimellithsäure entstehen muss.

Zunächst habe ich meine Base, sowohl a) unter intermediärer Bereitung ihrer Formylverbindung und des correspondirenden Nitrils (Verfahren von Merz und Gasiorowski), als auch b) unter successiver Darstellung des Thioharnstoffs, Senföls und Nitrils (Weith's Verfahren) in die ihr zustehende Carbonsäure überzuführen versucht.

a) Erwähnte Formylverbindung, $C_4H_9.C_7H_6.NH.CHO$, entsteht leicht beim Erhitzen des Isobutylamidotoluols mit überschüssiger concentrirter Ameisensäure. Sie krystallisirt aus verdünnter Ameisensäure in farblosen Tafeln mit dem Schmelzpunkt 105—106°, ist wenig löslich in heissem, fast gar nicht löslich in kaltem Wasser.

Durch Zinkstaub, beim Erhitzen, geht die Formylverbindung in ein Toluisobutylcyanür, $C_4H_9 . C_7H_6 . CN$, über, welches in weissen Nadeln krystallisirt, an der Luft bald sich färbt, bei 59—60° schmilzt und bei 249° destillirt.

Auf dieses Tolunitril wirkt auch concentrirte und hoch erhitzte alkoholische Kalilauge nur langsam ein. Nach und nach entsteht eine

schöne, lange Nadeln bildende Isobutyltoluylsäure $C_4H_9 . C_7H_6 . CO_2H$. Sie löst sich wenig in kaltem, bloss mässig in heissem Wasser, schmilzt bei 140° und sublimirt leicht.

Zu derselben Säure führt auch das zweite Verfahren.

b) Der erforderliche Thioharnstoff, $CS(NH . C_7H_6 . C_4H_9)_2$, aus meiner Base und Schwefelkohlenstoff durch Erwärmen in weingeistiger Lösung dargestellt, entsteht nur langsam und in Begleitung von etwas Senföl. Er krystallisirt in glänzenden, langen Nadeln, schmilzt bei 184°, ist in kaltem Weingeist nur sehr wenig, in heissem spärlich löslich.

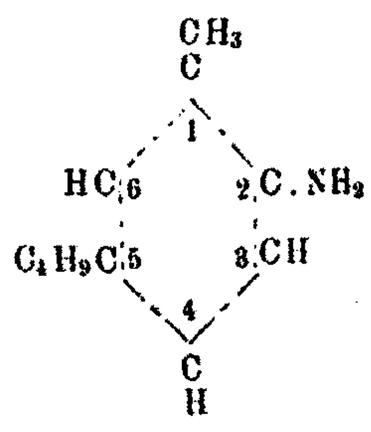
Beim Erhitzen des Harnstoffes mit syrupöser Phosphorsäure bildet sich sehr reichlich Senföl, $C_4H_9 . C_7H_6 . NCS$, ein in langen, weissen Nadeln krystallisirender Körper, welcher bei 46° schmilzt und bei 275—280° siedet.

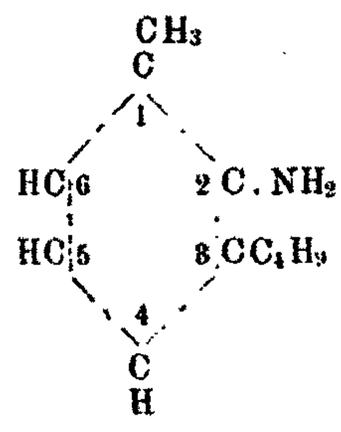
Durch Kupferpulver, beim Erhitzen, entstand aus dem Senföl das gleiche Nitril, aus diesem beim Verseifen mit weingeistiger Lauge auch dieselbe Säure wie aus dem Formylderivat meines Isobutyl-*o*-amidotoluols.

Dadurch wird wahrscheinlich, dass diese Base in die zustehende Säure übergeht, ohne dass Verschiebungen von Atomen im Molekül stattfinden.

Durch verdünnte Salpetersäure, bei 240°, wurde obige isobutylirte Säure zu Trimellithsäure, $C_6H_3(CO_2H)_3$, oxydirt. Warzige Bildungen. Schmelzpunkt 216° u. s. w.

Daraus folgt nun, dass mein Isobutylamidotoluol das 5-Isobutyl-2-amidotoluol sein muss, so dass die Erhardt'sche Base nur das 3-Isobutyl-2-amidotoluol sein kann.





Der Versuch, die Constitution der Erhardt'schen Base auch direkt durch Ueberführung in die Hemimellithsäure darzuthun, ist noch nicht gelungen. Dagegen lernte ich bei diesem Anlasse eine Anzahl von neuen Verbindungen kennen. Ihre Darstellungsweise stimmte

überein mit derjenigen der isomeren Derivate des 5-Isobutyl-2-amidotoluols.

Die Formylverbindung erhält man aus verdünntem Weingeist in Blättern; sie schmilzt bei 105°.

Das Nitril ist bei gewöhnlicher Temperatur ein wasserhelles Oel, erstarrt in einer Kältemischung krystallinisch, siedet bei 242 — 244°.

Die davon derivirende Isobutyltoluylsäure bildet silberglänzende Blättchen, löst sich reichlich in kaltem Alkohol und Aether, schwer in heissem Wasser, schmilzt bei 132° und sublimirt leicht.

Der 2-3-Ditoluisobutylthioharnstoff, $CS(NH.C_6H_3.CH_3.C_4H_9)_2$ ($CH_3 : NH : C_4H_9 = 1:2:3$) entsteht, unter sonst gleichen Umständen, viel rascher als der isomere 2-5-Thioharnstoff, löst sich in heissem Weingeist weit leichter wie dieser, krystallisirt in weissen Nadeln, schmilzt bei 175°.

Das 2-3-Senföl erstarrt bei niedriger Temperatur zu einer blätterigen Krystallmasse, schmilzt bei 44°, siedet bei 267°.

Nitril und Säure aus dem Senföl stimmten mit den gleichnamigen Abkömmlingen der Formylverbindung durchaus überein.

Das 3-Isobutyl-2-amidotoluol wird von Methyljodid, auch von Benzylchlorid selbst beim Kochen so gut wie nicht angegriffen, wogegen das dimethylirte 5-Isobutyl-2-amidotoluol sich unschwer erhalten lässt.

Diese Dimethylbase ist ein farbloses, bei 250—251° kochendes Oel, welches, was zu erwarten war, die Malachitgrünreaktion nicht liefert.

Zum Schluss erachte ich es als eine angenehme Pflicht, Hrn. Prof. Merz, welcher mich bei meiner Untersuchung mit Rath und That unterstützt hat, meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Universität Zürich. Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

519. Alex. Classen: Entgegnung.

(Eingegangen am 30. September*); mitgetheilt in der Sitzung vom 13. Oktober von Hrn. H. Pinner.)

Hr. stud. Wieland in München veröffentlicht in Nr. 12 dieser Berichte eine Notiz, in welcher er »in Kürze«, ohne einen einzigen Zahlenbeleg, u. A. auch mehrere von mir angegebene elektrolytische Bestimmungen und Trennungen einer Kritik unterwirft. Wenn man den auf Trennung von Eisen und Mangan bezüglichen Passus dieser Notiz liest und von Hrn. W. vernimmt, dass er, »selbst bei peinlicher Einhaltung« meiner Vorschriften und bei Anwesenheit von sehr wenig Mangan, eine Trennung von Eisen nicht erzielen konnte, so muss man nothwendigerweise die von mir s. Z. publicirten zahlreichen Analysenbelege[1]) für Phantasiegebilde halten. Hrn. W. muss ich nun zunächst bemerken, dass er nicht einmal das Princip dieser Trennungsmethode richtig erfasst und nichts weniger gethan hat, als meine Vorschriften peinlich einzuhalten. Hr. W. sagt wörtlich:

»Eine Trennung von Eisen und Mangan gründet Classen darauf, dass bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses von oxalsaurem Ammon oder Kali das Mangan erst dann fallen soll, wenn der grösste Theil des Eisens abgeschieden und mehr als die Hälfte des oxalsauren Ammons zersetzt sei.«

Wenn Hr. W. zur Bestimmung von Eisen (oder eines anderen Metalls), mit Kaliumoxalat Doppelsalz bildet und einen grossen Ueberschuss des genannten Reagens zufügt, so wird er, wie ich solches ausdrücklich hervorgehoben habe,[2]) sich leicht überzeugen können, dass neben Eisenmetall, bald ein Niederschlag von Carbonat in der Flüssigkeit entsteht, dass also eine vollständige Reduktion von Eisen unmöglich ist. Wenn ferner Hr. W. mit Kaliumoxalat das Manganoppelsalz bildet und die mit einem grossen Ueberschuss des ersteren versetzte Flüssigkeit der Elektrolyse unterwirft, so scheidet sich, wie Hr. W. ja weiss, alles Mangan als Superoxyd ab. Hrn. W. dürfte es hiernach einleuchtend sein, dass er durch Elektrolyse einer mit grossem Ueberschusse von Kaliumoxalat versetzten Flüssigkeit von Eisen und Mangan eine Trennung beider nicht erzielen konnte. In meiner Publication über diesen Gegenstand steht nun folgendes[3]): »Weitere, auf

*) Auf Wunsch des Verfassers constatirt die Redaktion, dass die obige Abhandlung im Laufe des Septembers in Berlin angelangt ist und in Folge der Ferien erst am 30. September hat registrirt werden können.

Die Redaktion.

[1]) Diese Berichte XIV, 1631 und 2772.

[2]) Diese Berichte XIV, 1623.

[3]) Diese Berichte XIV, 2772.

Trennung des Eisens von Mangan bezügliche Versuche haben gezeigt, dass die Abscheidung des Eisens noch mehr beschleunigt werden kann, wenn man, statt die Doppelsalze mit Ammoniumoxalat zu bilden, hierzu ein Gemenge von Kaliumoxalat mit Ammoniumoxalat benutzt. Ich führe zunächst die Metalle mit einer Lösung von Kaliumoxalat (1 : 3) in lösliche Kaliumdoppelverbindungen über und füge dann so viel Ammoniumoxalat hinzu, dass die Menge des letzteren die 6—7fache Menge der Oxyde beträgt.«

Der Ueberschuss an Ammoniumoxalat soll eben die Zersetzung des Mangandoppelsalzes verzögern und es ermöglichen, den grössten Theil des Eisens abzuscheiden, ehe Mangansuperoxyd dauernd auftritt. Da, wie Hr. W. versichert, bei seinen Versuchen der Niederschlag von Mangansuperoxyd sehr bald auftrat, so muss, da, nach seiner Auffassung Kaliumoxalat und Ammoniumoxalat identisch sind, ersteres statt letzteres im Ueberschuss vorhanden gewesen sein (s. weiter unten die bezüglichen Versuche).

Wenn man sich jahrelang ausschliesslich mit der Ausbildung eines neuen Verfahrens beschäftigt hat, so darf man wohl erwarten, dass bei einer kritischen Prüfung desselben wenigstens das nothwendige Verständniss und die Geschicklichkeit, ohne welche ein Analytiker eben kein Analytiker ist, seitens des Kritikers vorausgesetzt werden kann. Wenn man liest, dass Hr. Wieland zur Elektrolyse einer heissen Flüssigkeit von etwa 150 ccm, welche ausschliesslich aus sehr leicht zersetzbaren organischen Salzen besteht, behufs Ausführung einer quantitativen Trennung, Stromstärken von 960 bis 3170 ccm Knallgas per Stunde, entsprechend 1.533 bis 5.062 Ampère anwendet, so wird man ungewiss, die beregten Eigenschaften voraussetzen zu können. Selbst wenn Hr. Wieland meine Vorschriften »peinlich« eingehalten hätte, würde ich sehr gut begreifen, dass er, auch bei Anwesenheit von wenig Mangan, keine Resultate erzielte. Mit Strömen von solcher Stärke, welche die Oxalsäure mit stürmischer Heftigkeit zersetzen und die Lösungen zum Schäumen erhitzen, wird Hr. Wieland nicht einmal die Elektrolyse des Eisensalzes, ohne jedes Mangan, zu Wege bringen. Hr. Wieland hat diese werthlosen Versuche deshalb angestellt, weil, wie er behauptet, ich keine Angaben über Stromstärken gemacht habe. Nun heisst es p. 1631 (XIV. Jahrg.) wörtlich: »Zur Trennung der beiden Metalle haben wir es zweckmässig gefunden, keinen zu starken Strom anzuwenden (2 Bunsen'sche Elemente sind ausreichend)[1]) und den Strom nur dann zu verstärken, wenn man genöthigt ist, infolge

[1]) Eine ganze Anzahl von Stromstärkemessungen ergaben für 2 Bunsen'sche Elemente 10.5 ccm Knallgas per Minute.

hohen Mangangehaltes, das Peroxyd wiederum in Lösung zu bringen.«

Im Laufe von etwa 3 Jahren sind in meinem Laboratorium durch meine Praktikanten eine grosse Anzahl von Trennungen des Eisens und Mangans ausgeführt worden, welche vollauf bestätigt haben, dass die Elektrolyse, besonders bei geringem Mangangehalt, äusserst schnell und genau verläuft.[1]) Bei höherem Gehalt an Mangan wird, nachdem das Eisen fast vollständig gefällt ist, das ausgeschiedene Superoxyd, ohne Unterbrechung des Stroms, durch successives Hinzufügen von Oxalsäure, gelöst und die Elektrolyse fortgesetzt (siehe auch diese Berichte XIV, 1631). Da bei vorsichtigem Hinzufügen von Oxalsäure das ausgeschiedene Eisen nicht angegriffen wird, so gelingt es leicht und ohne viel Zeitverlust, die relativ kleine Menge von Eisen, welche der Manganniederschlag enthält, metallisch auszuscheiden. Die Trennung des Eisens von Mangan durch Elektrolyse ist, wie jeder Analytiker voraussehen kann, selbstverständlich nicht unter allen Concentrationsverhältnissen quantitativ. Es ist eine längst bekannte Thatsache, dass die Trennung des Eisens von Mangan, welche auf Abscheidung des ersteren als basisches Acetat, Sulfat oder Carbonat basirt, nicht in concentrirter Flüssigkeit quantitativ ausgeführt werden kann. Wenn man daher zur Analyse eines Ferromangans z. B., welches 80—90 pCt. Mangan enthält, 0.5 g der Legirung anwendet und die Elektrolyse in einer nur 150 ccm fassenden Platinschale ausführt, so wählt man eben ein Concentrationsverhältniss, welches die Trennung erschwert, da die grosse Menge von Mangansuperoxydhydrat, welche sich bildet, das Niederreissen von Eisencarbonat gar zu sehr unterstützt. In einem solchen Falle müsste man den Manganniederschlag wiederholt, auf Zusatz von Oxalsäure, in Lösung bringen. Nach dieser Richtung hin habe ich in letzterer Zeit direkte Versuche angestellt und gefunden, dass die Trennung ebenfalls leicht möglich ist, wenn man die zu elektrolysirende Flüssigkeit auf das 3- bis 4fache Volumen (etwa 600 ccm) verdünnt. Bei der Analyse von manganreichem Ferromangan z. B. wird man aber wohl kaum dazu übergehen, 0.5 g der Substanz zu verwenden, wenn die Bestimmung von Eisen und Mangan mit der Hälfte genau auszuführen ist.

Hrn. Wieland würde ich, wenn ich alle Resultate meiner Schüler zur Verfügung hätte, eine grosse Reihe von Bestimmungen vorführen

---

[1]) Es ist keine schwere Arbeit, täglich 12 und bei Anwendung einer magnet-elektrischen Maschine und Ausführung von 12 Bestimmungen zu gleicher Zeit, auch die doppelte Anzahl Trennungen auszuführen, selbst wenn der Manganniederschlag gelöst werden muss.

können. An dieser Stelle mögen folgende, mir augenblicklich zu Gebote stehenden Resultate Platz finden.

Angewandt: Fe	Angewandt: Mn	Gefunden:	Analytiker
0.1255 g	0.1 g	0.1187 g	H. Wirth und J. Bongartz.
0.1235	—	0.1224	
0.2470	—	0.2460	
0.2470	—	0.2455	
0.3705	—	0.36975	

Analyse von verschiedenen Schlacken.

Gefunden: Eisen Elektrolyse	Eisen Gewichtsanalyse	Eisen Titration	Mn	
54.32	54.50	54.38	0.36 pCt.	Nissensohn.
50.86	51.04	50.95	0.32 »	
49.73	49.86	49.69	0.37 »	
48.15	48.32	48.19	— »	
40.67	40.86	40.81	1.23 »	
	Eisenerze			
51.63	51.72	51.58	1.36 pCt.	
22.03	22.25	22.16	26.08 »	
26.42	26.61	26.39	17.28 »	
28.02	28.21	28.06	14.32 »	
31.71	31.92	31.79	9.11 »	
30.60	30.72	30.63	4.20 »	

Die folgenden Versuche wurden noch durch Hrn. Hufschmidt[1]) und durch mich, anlässlich der Notiz des Hrn. Wieland, in den letzten Tagen ausgeführt. Eine Lösung, welche Eisen und Mangan als Oxydulsulfate enthielt, wurde zuerst mit 3 ccm. Kaliumoxalat (1 g Salz in 3 Th. Wasser) versetzt, mit etwa 25 ccm. Wasser verdünnt, dann unter Erwärmen circa 5 g Ammoniumoxalat in derselben aufgelöst, mit Wasser zu ungefähr 170 ccm. verdünnt, auf etwa 80° erwärmt und, unter Anwendung von 2 Bunsen'schen Elementen, elektrolysirt. Nach etwa 2 Stunden wurde der Strom durch ein drittes Element verstärkt und die Elektrolyse fortgesetzt, bis eine Probe der Flüssigkeit mit einer stark angesäuerten Rhodankaliumlösung keine

[1]) Ich hebe besonders hervor, dass Hr. Hufschmidt bisher weder eine Eisenbestimmung, noch eine Trennung von Mangan durch Elektrolyse vorgenommen hatte und dass seine sämmtlichen Versuche ohne Weiteres gelungen sind.

Reaktion mehr zeigte. Bei einer zweiten Reihe von Versuchen wurde, nachdem das Eisen fast vollständig gefällt war — nach circa 2 Stunden — der Superoxydniederschlag in Oxalsäure gelöst und die letzten Reste von Eisen durch Anwendung eines dritten Elementes ausgeschieden.

Erste Reihe.

Angewandt: Eisen (auf Metall bez.)	Angewandt: Mangan (auf Metall bez.)	Gefunden: Eisen	Analytiker:
0.2566 g	0.05 g	0.2552 g	Hufschmidt.
—	—	0.2542	
0.2566	0.1	0.2548	
—	—	0.2578	
0.2566	0.025	0.2559	
—	—	0.2549	
—	—	0.2559	
—	—	0.2546	

Zweite Reihe.

Der Manganniederschlag wurde, ohne Unterbrechung des Stroms, in Oxalsäure gelöst.

Angewandt: Eisen (auf Metall bez.)	Angewandt: Mangan (auf Metall bez.)	Gefunden: Eisen	Analytiker:
0.2670 g	0.025 g	0.2578 g	Hufschmidt.
—	—	0.2564	
—	—	0.2577	
—	—	0.2563	
0.1274	0.025	0.1276	
—	—	0.1271	
—	0.1	0.1270	
—	—	0.1268	
—	—	0.1266	
—	0.5	0.1276	
—	—	0.1277	
—	—	0.1267	

Dritte Reihe.

Unter Anwendung einer magnet-elektrischen Maschine, deren Stromstärke auf 10—12 ccm. Knallgas pro Minute regulirt war.

	Angewandt: Eisen (auf Metall bez.)	Angewandt: Mangan (auf Metall bez.)	Gefunden; Eisen	Analytiker:
1)	0.2566 g	0.1 g	0.2548 g	Classen.
2)	—	—	0.2540 g	
3)	0.2566 g	0.15 g	0.2535 g	

Vierte Reihe.

Der Manganniederschlag wurde in Oxalsäure gelöst und die Elektrolyse fortgesetzt. Ausführung der Elektrolyse wie vorhin.

	Angewandt: Eisen (auf Metall bez.)	Mangan (auf Metall bez.)	Gefunden: Eisen	Analytiker:
4)	0.2618 g	0.05 g	0.2615 g	Classen.
5)	—	—	0.2613	
6)	—	0.10	0.2625	
7)	—	—	0.2607	
8)	—	0.15	0.2605	
9)	—	—	0.2602	
10)	0.1274	0.1	0.1273	
11)	—	—	0.1268	
12)	—	0.2	0.1262	
13)	—	—	0.1276	
14)	—	0.25	0.1260	
15)	—	—	0.1270	
16)	—	0.3	0.1261	

Ein Niederschlag von Mangansuperoxyd trat auf bei 1) nach 65 Minuten, bei 2) nach 45, bei 3) nach 20, bei 4) und 5) nach 40 bis 45, bei 6) nach 35, bei 7), 8) und 9) nach 25—30, bei 10—16) nach 20—25 Minuten.

Fünfte Reihe.

Der Manganniederschlag wurde zweimal in Oxalsäure gelöst.

Angewandt: Eisen (auf Metall bez.)	Mangan auf Metall bez.)	Gefunden: Eisen	Analytiker:
0.1274 g	0.25 g	0.1273 g	Classen.
—	—	0.1296	
0.1274	0.3	0.1270	
—	—	0.1257	

Wie die Trennung des Eisens von Mangan, so verurtheilt Hr. Wieland auch die des Eisens von der Thonerde. Hier tritt, so sagt Hr. Wieland, der entgegengesetzte Fall ein, man erhält nämlich stets einige Milligramme zu viel, da auch etwas Aluminium am negativen Pol mit dem Eisen ausfällt.

Hr. Wieland hat hiermit eine neue Entdeckung, die Ausscheidung von Aluminium am negativen Pol, durch Elektrolyse von oxalsaurem Aluminiumdoppelsalz gemacht!

Ich bin wiederum genöthigt, auf meine Publikation zurückzugreifen und den auf Trennung des Eisens von der Thonerde bezüglichen Passus zu citiren. Es heisst p. 1632 (XIV. Jahrg.) wörtlich: »Unterwirft man die mit einem grossen Ueberschuss von Ammoniumoxalat versetzte Lösung von Eisenoxyd-Ammonium- und Aluminium-Ammoniumoxalat der Elektrolyse, so scheidet sich zuerst das Eisen als festhaftender Ueberzug an der negativen Elektrode ab, während die Thonerde so lange in Lösung bleibt, als die Menge von Ammoniumoxalat grösser ist, als die des gebildeten Ammoniumcarbonats«. Ferner: »Man thut nicht gut, den Strom so lange einwirken zu lassen, bis neben Eisen auch sämmtliche Thonerde gefällt ist, da dann leicht ein Theil derselben sich fest auf das Eisen absetzt und nicht entfernt werden kann. Im letzteren Falle ist man, wie bei der Trennung von Mangan angegeben wurde, gezwungen, das Eisen (nach vorherigem Abgiessen der Thonerdeflüssigkeit) in Oxalsäure zu lösen und die Elektrolyse zu wiederholen.«

Bei Anstellung dieser Versuche hat Hr. Wieland, wie ich annehmen muss, wiederum 3—8 Bunsen'sche Elemente angewandt und so lange elektrolysirt, bis ein Theil der Thonerde sich fest auf die Platinschale abgelagert hatte. Bei »peinlicher Einhaltung meiner Vorschriften« brauchte Hr. Wieland nur die Lösung mit Oxalsäure anzusäuern, um die Thonerde zu lösen und dann die Elektrolyse fortzusetzen. Hr. Wieland fand es aber einfacher, das Plus an Eisen, durch Ausscheidung von etwas Aluminium am negativen Pol zu erklären!

Versuche, Eisen von Thonerde durch Elektrolyse zu trennen, sind ebenfalls vielfach in meinem Laboratorium durch meine Schüler ausgeführt worden, welche bestätigen, dass die Trennung leicht gelingt, wenn man hierzu 2 Bunsen'sche Elemente anwendet und die Elektrolyse nicht unnöthigerweise fortsetzt. Hat man der Elektrolyse aber keine Aufmerksamkeit zugewandt und findet man Thonerde auf dem Eisen haftend (das Metall erscheint dann mattglänzend), so braucht man nur die Schale mit Wasser theilweise auzufüllen, die Verbindung mit den Elementen oder der Maschine herzustellen und dann, nach und nach, Oxalsäure hinzuzufügen. Die Thonerde geht hierbei leicht in Lösung, während das Eisen nur wenig angegriffen wird, so dass die Elektrolyse nach kurzer Zeit beendet ist.

Eisen (auf Hect. ber.)	Angewandt: Thonerde	Gefunden: Eisen	Analytiker
0.1890	0.2	0.1880 g	H. Wirth und J. Bongartz.
0.3780	—	0.3780 »	

Schlackenanalysen.

Gefunden: Eisen Elektrolytisch.	Gewichtsanalyt.	Titrimetr.	Thonerde	
56,50	56.71	56.58	1.85 pCt.	Nissensohn. (Contradiktorische Analysen.)
51.90	52.05	51.89	1.22 »	
49.92	50.11	49.99	0.86 »	
47.35	47.51	47.41	3.25 »	
40.95	41.14	41.06	1.05 »	
30.47	30.61	30.54	8.17 »	

Hr. Wieland behauptet endlich, die Bestimmung des Mangans als solches, durch Elektrolyse des oxalsauren Kaliumdoppelsalzes, sei wenig zu empfehlen, weil »auch an der negativen Elektrode ein schwarzer Beschlag entsteht, welcher sich theilweise in verdünnter Schwefelsäure unter Aufbrausen löst, also jedenfalls kein reines Superoxyd ist.« Auch ist, sagt Hr. Wieland ferner, das ausgeschiedene Superoxyd selbst nach sorgfältigem Auswaschen stets kalihaltig.

Hr. Wieland scheint also auch eine neue Manganverbindung, welche sich an der negativen Elektrode abscheidet und sich unter Aufbrausen löst, entdeckt zu haben. Hrn. Wieland kann ich versichern, dass ich so glücklich noch nicht gewesen bin, an der negativen Elektrode diese neue Verbindung zu finden, erinnere aber Hrn. Wieland daran, dass es für die Bestimmung des Mangans auch ganz gleichgültig ist, ob der Manganniederschlag reines Superoxyd ist oder nicht, da man denselben ja so wie so durch Glühen in Oxydoxydul überführt. Das Aufbrausen an der negativen Elektrode erkläre ich mir durch Auskrystallisiren von Kaliumhydrocarbonat, hervorgerufen durch Anwendung eines immensen Ueberschusses von oxalsaurem Kali. Hr. Wieland wird nun ohne Zweifel die Elektrolyse wiederum mit sehr starken Strömen ausgeführt oder mehrere Stunden ausser Acht gelassen haben, so dass ein Theil des Manganniederschlages mit Kaliumhydrocarbonat gemengt, sich fest ansetzen musste.

Da Hr. Wieland seine Manganniederschläge stets kalihaltig fand, so hat auf meine Veranlassung Hr. Hufschmidt nochmals eine Anzahl von Bestimmungen ausgeführt und die Niederschläge in meinem Beisein, mit Hülfe des Spektralapparates (es wurden wässerige und salzsaure Auszüge hergestellt) auf einen Gehalt an Kali, sämmtlich mit negativem Erfolg, untersucht.

Zur Ausführung der Bestimmungen wurde reines Mangansulfat gewählt und der Gehalt an Mangan durch besondere Bestimmung desselben als Sulfür ermittelt.

Angewandt: Mn_3O_4	Gefunden: Mn_3O_4 [1])
0.12785 g	0.1281 g
—	0.1279
—	0.1277
—	0.1282
—	0.1283
—	0.1276
—	0.1279
—	0.1281
—	0.1277

Die obigen Darlegungen dürften Hrn. Wieland wohl überzeugen, dass er sich Arbeit und Enttäuschung und mir die Widerlegung seiner Behauptungen erspart hätte, wenn er sich vorher mit mir in Verbindung gesetzt oder auch München mit Aachen auf kurze Zeit vertauscht hätte.

Aachen. Unorganisches Laboratorium der techn. Hochschule, den 19. September 1884.

520. G. Brügelmann: Ueber die Krystallisation, Beobachtungen und Folgerungen.

(Eingegangen am 6. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

[Dritte Mittheilung [2])],

zugleich als Entgegnung auf die Artikel der Herren M. C. Marignac [3]), O. Lehmann [4]) und Hermann Kopp [5]).

Wie in den beiden früheren Mittheilungen (Mitth. 1, Chemisches Centralblatt 1882, No. 33, sowie diese Berichte XV, 1833, und Mitth. 2, Chemisches Centralblatt 1883, No. 30, 31 und 32) gezeigt worden ist, giebt es zwei Krystall-Hauptarten, nämlich einfache Krystalle aus reinen Verbindungen und combinirte Krystalle aus verschiedenen Verbindungen. Letztere wurden weiter eingetheilt in Misch- und Schicht-

[1]) Zur Ermittelung der Endreaktion ist Schwefelammonium ganz ungeeignet, da die Oxalsäure die Fällung als Sulfür sehr verzögert. Man verdampft am besten eine kleine Probe in einem Platintiegel und schmilzt mit etwas Kaliumcarbonat.

[2]) Stark gekürzt; ungekürzt, als selbstständige Schrift, vom Verfasser (in Bonn) gratis zu beziehen.

[3]) M. C. Marignac, Archives des sciences physiques et naturelles, Genève, troisième période, tome XI, p. 399 ff.

[4]) O. Lehmann, Chem. Centralblatt 1883, 705 ff. und Groth's Zeitschrift f. Kryst. 8. 526 ff.

[5]) Hermann Kopp, diese Berichte 17, 1105 ff.

(auch Combinationen beider [1]), sowie in chemisch-homogene und chemisch-inhomogene Krystalle. Von diesen Unterabtheilungen der combinirten Krystalle kommen, wenn es sich, wie im Verfolge der nunmehr vorzunehmenden Untersuchungen, um das Studium des Einflusses der Componenten auf die Eigenschaften des aus ihnen hervorgegangenen Mischkrystalles handelt, was sich von selbst versteht, nur chemisch-homogene Objecte in Betracht. Wie ebenfalls früher gezeigt wurde, entstehen dieselben in Lösungen, sobald die Abscheidung der Componenten gleichzeitig in einer für diese gesättigten Flüssigkeit bei der Sättigungstemperatur stattfindet, für Sublimationen und Schmelzen bei gleichzeitiger Erstarrung der Componenten. Kurzweg: **Das gemischte Krystallisiren findet ausnahmslos und ausschliesslich statt nach Maassgabe gleichzeitiger Krystallisation der Componenten** (Neues Grundgesetz von der gemischten Krystallisation). Daraus ergiebt sich weiter, dass, während bei der Krystallisation aus Lösungen nur unter der eben angegebenen Bedingung homogene Krystalle entstehen (Sublimationen verhalten sich voraussichtlich ebenso), bei derjenigen von Schmelzen, wenn überhaupt gleichzeitige Krystallisation eintritt, und der Schmelzfluss durch und durch gleichartig gemischt ist, sich stets chemisch-homogene Objecte bilden müssen.

Da dieselben zudem in ganzen Serien, sowie oft in jedem Verhältniss gemischt zu erhalten sind, da sie für Lösungen und Sublimationen mitbeweisend sind, keine Analysen erfordern, sobald man nur bekannte Mengen anwendet, jedes Mischungsverhältniss zu jeder Zeit leicht wiederzuerhalten gestatten und endlich, vor Allem, die Unerlässlichkeit des gleichzeitigen Ueberganges direkt vor Augen führen, so wurden sie zunächst in den Kreis der Untersuchung gezogen. Sechs Beispiele der erhaltenen Resultate finden sich in der folgenden Tabelle [2]). Sie zeigen eine Reihe von homogenen krystallisirten Mischungen aus den verschiedenst-constituirten anorganischen und organischen, sowie auch aus anorganischen mit organischen Verbindungen [3]), welche sich ausnahmslos physikalisch und insbesondere optisch einheitlich verhalten.

Zahlen-Ermittelungen konnten nur für das specifische Gewicht vorgenommen werden; die übrigen physikalischen Constanten liessen sich nicht messen, sondern nur schätzen. Dabei ist aber zu bedenken, dass einerseits das specifische Gewicht die zugänglichste aller physi-

[1]) Ueber diese mehrfach missverstandene Eintheilung und besonders über den Unterschied zwischen »combinirten« und »gemischten« Krystallen, vergl. Mitth. 2 (Chem. Centralblatt 1883), Abschnitt 8.

[2]) Die Tabelle des Originales enthält 21 Beispiele.

[3]) Beim Zusammenschmelzen von essigsaurem und salpetersaurem Natron entstehen bei unvorsichtigem, zu starkem Erhitzen leicht sehr heftige Verpuffungen; bei allmählichem nicht zu starkem Erhitzen dagegen resultirt ohne jede Gefahr eine klare Schmelze.

kalischen Constanten ist und somit nicht nur das umfassendste, sondern auch ein ausnehmend deutliches Bild der vorgegangenen Veränderungen liefert, und dass andrerseits die Schätzung der übrigen physikalischen Constanten diese zur Behandlung der nachher beantworteten Specialfragen immer noch genau genug liefert.

Insbesondere ist bei den Mischungen aus regulären und nicht-regulären Körpern auch ohne Messung genau zu ersehen, ob die Mischung regulär oder nicht-regulär ist, d. h. auf das polarisirte Licht wirkt oder nicht, ein Umstand, welcher bei der Zusammenstellung der Versuche mit zur besonderen Beachtung gerade solcher Combinationen geführt hat [1]).

Die Erniedrigung des Schmelzpunktes wurde besonders desshalb mit berücksichtigt, weil in ihr der unumstössliche Beweis dafür liegt, dass die Componenten wirklich gleichzeitig und nicht nacheinander erstarrt sind, also einheitliche Mischkrystalle bilden. Dieser Umstand ist von besonderer Bedeutung, sobald es sich nicht um die Prüfung einzelner Objekte, sondern, wie hier, krystallisirter Schmelzmassen handelt [2]).

Bei einer Erniedrigung des Schmelzpunktes, also bei einheitlichem Schmelzpunkte gelangt nämlich die eine, schwerer schmelzbare Componente eben erst durch die andere leichter schmelzbare zur Verflüssigung; sie bleibt also nur so lange, d. h. bis zu dem Momente, flüssig, bis zu dem die leichter schmelzbare sich und sie im flüssigen Zustande erhält; mit anderen Worten, die Componenten werden gleichzeitig fest: Einheitlichem Schmelzpunkt entspricht demnach einheitlicher Erstarrungspunkt.

Die Combinationen wurden stets so gewählt, dass sie chemisch ganz verschieden constituirte Verbindungen repräsentiren, welche sich aber dennoch in keinem Falle chemisch beeinflussen können. Bei den anorganischen Mischungen wurde dies ganz allgemein durch die Wahl von Verbindungen mit verschiedenen Basen bei gleicher Säure, oder verschiedenen Säuren bei gleicher Base erreicht. Bei den organischen, sowie organisch-anorganischen Mischungen mussten vorher besondere Versuche zur Orientirung angestellt werden.

Von den das specifische Gewicht wiedergebenden Zahlenreihen entspricht bei allen Beispielen die zur Linken befindliche den gefundenen, und die zur rechten befindliche den (aus den Zahlen für die reinen Componenten) berechneten Werthen.

---

[1]) Ich machte schon am Schlusse von Mitth. 2 darauf aufmerksam, dass die Combinationen aus regulären und nicht-regulären Körpern besonders interessante Resultate liefern würden.

[2]) Auch die bei den Mischungen im Vergleich zu den Componenten (oft stark) geänderten Härte- und Elasticitäts-Grade sind aus demselben Grunde höchst beachtenswerth.

Von den das Mischungs-Verhältniss bedeutenden Zahlen entspricht jedesmal die Reihe links auch der in der Aufschrift links stehenden Substanz, die Reihe rechts auch der in der Aufschrift rechts stehenden Substanz.

Die die einzelnen Spalten der Tabelle kennzeichnenden Aufschriften sind Abkürzungen von M.-V. für Mischungs-Verhältniss, spec. Gew. Gef. und Ber. für specifisches Gewicht, Gefunden und Berechnet, von Pol. für Polarisation und von Schmp. für Schmelzpunkt [1]).

I.

$KCl + PbCl_2$,

Chlorkalium und Chlorblei.

M.-V.	Spec. Gew. Gef.	Spec. Gew. Ber.	Pol.	Schmp.
20	1.93	—		
18 + 2	2.15	2.33		
16 + 4	2.31	2.73		
14 + 6	2.48	3.12	Null	
12 + 8	2.70	3.52		
10 + 10	2.98	3.91		Weiter unter demjenigen des KCl
8 + 12	3.37	4.31		
6 + 14	3.71	5.69		
4 + 16	4.38	5.09	Spur	
2 + 18	4.91	5.49	Deutl.	
20	5.88	—	Stark	

II.

$NaCl + BaCl_2$,

Kochsalz und Chlorbaryum.

M.-V.	Spec. Gew. Gef.	Spec. Gew. Ber.	Pol.	Schmp.
20	2.23	—		
18 + 2	2.24	2.40		
16 + 4	2.40	2.57		
14 + 6	2.43	2.74		
12 + 8	2.64	2.91	Null	
10 + 10	2.79	3.08		Weiter unter demjenigen des $BaCl_2$
8 + 12	2.91	3.24		
6 + 14	3.14	3.41		
4 + 16	3.35	3.58		
2 + 18	3.53	3.75	Spur	
20	3.92	—	Deutl.	

[1]) Näheres über die Ausführung der Versuche enthält die Original-Mittheilung.

III.

$KCl + K_4P_2O_7$,

Chlorkalium und pyrophosphorsaures Kali.

M.-V.	Spec. Gew. Gef.	Spec. Gew. Ber.	Pol.	Schmp.
20	1.93	—	Null	
18 + 2	2.00	1.97	Spur	Weiter unter demjenigen des $K_4P_2O_7$
16 + 4	2.05	2.01		
14 + 6	2.05	2.05		
12 + 8	2.11	2.09		
10 + 10	2.18	2.13		
8 + 12	2.19	2.17		
6 + 14	2.22	2.21		
4 + 16	2.35	2.25		
2 + 18	2.31	2.29	Schwach	
20	2.33	—	Deutl.	

IV.

$NaNO_3 + Ba(NO_3)_2$,

Natron-Salpeter und salpetersaurer Baryt.

M.-V.	Spec. Gew. Gef.	Spec. Gew. Ber.	Pol.
20	2.24	—	
18 + 2	2.28	2.34	Deutlich, doch allmählich schwächer in der Richtung ↓
16 + 4	2.39	2.44	
14 + 6	2.44	2.54	
12 + 8	2.50	2.64	
10 + 10	2.57	2.73	
8 + 12	2.69	2.82	
6 + 14	2.77	2.92	
4 + 16	2.98	3.02	
2 + 18	3.03	3.12	
20	3.22	—	Null

V.

$C_{10}H_7OH + CHJ_3$,

β-Naphtol und Jodoform.

M.-V.	Spec. Gew. Gef.	Spec. Gew. Ber.	Pol.	Schmp.
20	1.23	—		122°
18 + 2	1.37	1.52		—
16 + 4	1.44	1.81		—
14 + 6	1.58	2.10		—
12 + 8	1.73	2.39	Deutlich	Bei 102° Alles geschmolzen
10 + 10	1.82	2.66		
8 + 12	2.15	2.95		
6 + 14	2.45	3.24		—
4 + 16	2.89	3.52		—
2 + 18	3.38	3.81		—
20	4.09	—		119°

VI.

$C_2H_3NaO_2 + NaNO_3$,
Essigsaures Natron und Natronsalpeter.

M.-V.	Spec. Gew. Gef.	Spec. Gew. Ber.	Pol.	Schmp.
20	1.53	—	Stark	319°
18 + 2	—	—	—	—
16 + 4	—	—	—	—
14 + 6	—	—	—	—
12 + 8	—	—	—	Bei 100° Alles geschmolzen
10 + 10	1.75	1.89	Deutlich	
8 + 12	—	—	—	
6 + 14	—	—	—	—
4 + 16	—	—	—	—
2 + 18	—	—	—	—
20	2.25	—	Deutlich	310—330°

Aus der Betrachtung der Tabelle folgt zunächst als allgemeinstes Ergebniss die ausnahmslose Bestätigung derjenigen Sätze, welche ich in meinen beiden früheren Mittheilungen aufgestellt und als neues Grundgesetz von der gemischten Krystallisation zusammengefasst habe in die Worte: **Das gemischte Krystallisiren findet, auch für die verschiedenst constituirten Verbindungen und in veränderlichen Mengen, statt, nach Maassgabe gleichzeitigen Ueberganges aus dem amorphen in den krystallisirten Zustand,** oder, was dasselbe, **nach Maassgabe gleichzeitiger Krystallisation der Componenten.**

Weiter aber führen die erhaltenen Zahlen noch zur Aufstellung folgender Regeln:

Regel 1. Mischkrystalle haben meist ein anderes, und soweit sich dies nach den erhaltenen Zahlen beurtheilen lässt, fast ausnahmslos geringeres, oft bedeutend geringeres specifisches Gewicht, als es den Componenten in demselben Mischungsverhältniss der Rechnung nach entspricht.

Regel 2. Die physikalischen und krystallographischen Eigenschaften von Mischkrystallen stehen in keinem einfachen Verhältnisse zu deren Zusammensetzung; das specifische Gewicht liegt zwar nie ausserhalb desjenigen der Endglieder, für die übrigen physikalischen Constanten ist dies jedoch nicht immer der Fall [1]).

Regel 3. Der Schmelzpunkt von Gemischen liegt unter demjenigen der schwerer, oder bei mehr als zwei Componenten am schwersten

---

[1]) Vergl. hierzu die »Resultate« von Andreas Fock in Groth's Zeitschr. für Kryst. IV (1880), S. 607 und 608.

schmelzbaren Componente, eine Erscheinung, welche schon früher an anorganischen und organischen Schmelzgemischen vielfach beobachtet worden ist. —

Ganz allgemein zeigen die aus verschiedenen Componenten in allen möglichen Verhältnissen hergestellten Mischkrystalle rücksichtlich ihrer physikalischen und krystallographischen Eigenschaften in der Richtung von einer Componente zur anderen keine mit der Zusammensetzung fortschreitende gleichmässige, wohl aber eine allmähliche Aenderung, derart, dass von der einen reinen Componente ausgegangen, deren Eigenschaften nach und nach im Sinne complicirter, und für die einzelnen Eigenschaften nicht mit Nothwendigkeit parallel laufender Curven, in diejenige der anderen Componente übergehen. Die Mischkrystalle können dabei in das System der in ihnen in geringerer Menge vorhandenen Componente gehören (Beispiel: $PbCl_2 + NaCl$, eine Mischung, welche schon bei dem Verhältniss $16\,PbCl_2 + 4\,NaCl$ regulär krystallisirt), und die Grenze, bei der der Uebergang von einem in das andere System stattfindet, braucht keineswegs etwa mit der aus gleichen Gewichtstheilen beider Componenten in der Mitte liegenden Mischung zusammenzufallen, sondern kann sich mehr oder weniger von dieser Mittellage entfernen (Beispiel: wiederum $PbCl_2 + NaCl$); in der That findet eine solche Entfernung auch bezüglich des spec. Gew. und der übrigen physikalischen Constanten so gut wie immer statt.

Ausser der Bestätigung des Grundgesetzes und der Ableitung der eben aufgestellten, dann nochmals in kurzer Zusammenfassung reproducirten drei Regeln liefert die Betrachtung der Tabelle noch eine grössere Reihe neuer Beispiele von Poly- und Iso-Polymorphie.

Das reguläre KCl bildet z. B. gemischte Krystalle mit dem rhombischen $PbCl_2$; weiter krystallisirt, von den hier in allen Verhältnissen möglichen Mischungen, ein Theil regulär, ein anderer nichtregulär, und zwar rhombisch, da reines geschmolzenes $PbCl_2$ gleichfalls rhombisch angenommen werden muss.[1]) Die keineswegs gleich-constituirten Verbindungen KCl und $PbCl_2$ sind also isodimorph, denn sie vermögen sowohl regulär, wie rhombisch aufzutreten.

Bereits eingangs wurde erwähnt, entscheidende Schmelzversuche seien allgemein, und daher auch für Lösungs- und Sublimations-Versuche beweisend, und sie sind es in der That, denn wenn zwei oder mehr Verbindungen im Schmelzflusse gemischt krystallisiren können, aus einer Lösung oder durch Sublimation aber nicht (Beispiel: Jodoform und Benzoësäure, welche in allen drei Aggregatzuständen zu existiren vermögen), so ist damit, da ihre chemische Natur dem gemischten Krystallisiren im Einen Falle, also überhaupt, kein Hinderniss in den Weg stellt, für die anderen Fälle mit erwiesen, dass

[1]) Vergl. die Original-Mittheilung S. 20 u. 21

es nur physikalische, und zwar die gefundenen physikalischen Bedingungen sein können, welche das Zusammentreten zu einheitlichen Krystallen reguliren; wenn also verschiedene Verbindungen unter den Einen Verhältnissen nicht gemischt krystallisiren, so folgt daraus nicht, dass sie überhaupt, und etwa auf Grund ihrer chemischen Constitution, nicht gemischt krystallisiren können.

Das Misslingen der Versuche der Herren Marignac und Kopp beweist somit durchaus nicht, dass chemisch-ungleich-constituirten Verbindungen die Fähigkeit des gemischten Krystallisirens überhaupt abgeht, sondern nur, dass unter den Bedingungen, unter denen gearbeitet wurde, die betreffenden Verbindungen eben nicht gemischt krystallisirt sind.

Der Auffassung des Hrn. Lehmann, Lösung und Mischung seien dasselbe, Schmelzen seien also z. B. stets einer und derselben Natur, kann ich nicht beistimmen; denn Mischungen verhalten sich rücksichtlich des vorhandenen einheitlichen, d. h. gemeinschaftlichen Schmelz- und Erstarrungspunktes eben physikalisch-einheitlich, Lösungen dagegen nicht, insofern die Verflüssigungs- oder Erstarrungspunkte des gelösten und lösenden Körpers stets mehr oder weniger auseinander liegen, womit also ein gesondertes, auf einander folgendes und einer physikalischen Bindung daher nicht entsprechendes Festwerden verbunden ist. Eine Unterscheidung von Mischung (Schmelzung) und Lösung ist also sachlich begründet, da bei jener die physikalische Bindung auch über den flüssigen Zustand hinaus fortdauert, bei dieser mit dem Festwerden dagegen aufhört. Worin die eigentliche Ursache dieses unterschiedlichen Verhaltens beruht, und warum bestimmte Körper sich grade als Mischung, andere grade als Lösung verhalten, ist freilich vorerst nicht zu sagen, das Vorhandensein der Erscheinung aber nicht wegzuleugnen.[1]) Ich muss demgemäss meine früher (Mitthlg. 2, Chem. Centralbl. 1883, 473) gegebene Eintheilung des Gesammtgebietes in Lösungen und Mischungen beibehalten.

Auf die Auslassungen der Herren Marignac, Lehmann und Kopp näher einzugehen[2]), ist übrigens um so weniger nöthig, als

[1]) Eine und dieselbe Flüssigkeit könnte sich übrigens einmal als Lösung, das anderemal als Mischung verhalten und zwar zunächst als Lösung, wenn bei sinkender Temperatur der gelöste Körper für sich zur Abscheidung gelangt, als Mischung aber, wenn bei der Erstarrungstemperatur des lösenden Mediums von dem gelösten noch mehr oder weniger sich mit im flüssigen Zustande befindet; denn sobald das lösende, für sich bei niederer Temperatur flüssige Medium fest wird, muss auch das gelöste, welches für sich ja nur in höherer Temperatur flüssig zu sein vermag, mit fest werden.

[2]) Im Originale findet sich dennoch eine speciellere Entgegnung auf die Ausstellungen genannter Herren, um durch die wiederholte Besprechung der betreffenden wichtigen Punkte diese in ein womöglich noch helleres Licht zu stellen als bisher.

diese Auslassungen in meinen früheren Mittheilungen bereits eine vorgreifende Beantwortung erfahren haben, und zwar um so entschiedener, als nun auch homogene Mischkrystalle in grosser Zahl zu meinen Gunsten sprechen.

Zu der Bemerkung des Hrn. Hermann Kopp aber (vgl. diese Berichte 17, 1105), meine Sache enthalte »nur meiner Ansicht nach neue Folgerungen, weil doch Hauptsächliches derselben als ein Wiederaufblühen der Lehre R. Hermann's von der Heteromerie oder dem heteromeren Isomorphismus (Jahresbericht für Chemie 1847 und 1848, 1149) anzusehen ist, für Anderes Andere die Priorität beanspruchen könnten«, habe ich noch Einiges zu sagen, und zwar zunächst, dass ich diese Aeusserung als, wie sich sogleich ergeben wird, mit den Thatsachen in direktem Widerspruche stehend, auf's Entschiedenste zurückweise.

Es ist mir niemals in den Sinn gekommen (und meine entsprechenden Citate und Aeusserungen in Mitthlg. 1 und 2 beweisen dies), den Nachweis von der Möglichkeit des gemischten Krystallisirens ungleich constituirter Verbindungen überhaupt, als mein Eigenthum auszugeben, und hierin wende ich mich auch an Hrn. Lehmann, der seine betreffenden Beobachtungen als von mir nicht genügend beachtet glaubt. Das, was ich aber als meine Entdeckung ausgegeben habe, und wofür ich die Priorität voll beanspruche, das ist die Thatsache, dass **das gemischte Krystallisiren, auch für Verbindungen von der ungleichartigsten atomistischen Constitution und in veränderlichen Mengen, stattfindet nach Maassgabe gleichzeitigen Ueberganges aus dem amorphen in den krystallisirten Zustand.**

Ob man wie bisher, ohne inneren Zusammenhang, eine Reihe von zudem spärlichen Thatsachen anführt, oder sie einem eintheitlichen, in dem Wesen der Erscheinungen begründeten Gesichtspunkte unterordnet, der wiederum, seine Richtigkeit zeigend, zur weitgehendsten Vermehrung der schon bestehenden Thatsachen führt, das ist doch, und zwar so handgreiflich wie möglich, zweierlei.

Dieser einheitliche, vollkommen neue Gesichtspunkt ist aber **das Princip von der Gleichzeitigkeit der Krystallisation**, welches ich an die Spitze aller meiner Betrachtungen gestellt habe, und aus dem sich umgekehrt sämmtliche daran geknüpften Folgerungen mit Nothwendigkeit ergeben haben.

Das Princip von der Gleichzeitigkeit, und die Unerlässlichkeit eines gleichzeitigen Ueberganges, wenn gemischte Krystallisation stattfinden soll, sowie das ausnahmslose Auftreten gemischter Krystallisation, sobald gleichzeitiger Uebergang (und selbstverständlich überhaupt Krystallisation) eintritt, ist vor mir von Niemand, also auch nicht von Hermann, weder aufgestellt, noch auch nur gestreift worden.

Nach Hermann's Ansicht (vgl. Jahresbericht für Chemie 1847 und 1848, 1149) können überhaupt »alle Körper von gleicher Krystallform — die Natur, Anzahl und Gruppirung ihrer Atome mag noch so verschieden sein — nach Art isomorpher Körper zusammenkrystallisiren, wenn sie nur den erforderlichen Grad von Molekular-Anziehung haben.« Hermann zieht also in der Gleichheit der Krystallform der reinen Componenten die Grenzen, innerhalb deren das gemischte Krystallisiren möglich sein soll, und denkt keineswegs an die fundamentale Bedeutung der Gleichzeitigkeit des Ueberganges aus dem amorphen in den krystallisirten Zustand. Während für mich hierin allein das Maassgebende besteht, die Form (und Zusammensetzung) aber gar nicht in Betracht kommt, verlegt Hermann gerade umgekehrt den Ausgangs- und Schwerpunkt seiner Betrachtungen in die Gleichheit der Krystallform.

»Für Anderes könnten«, nach Hrn. Kopp, »Andere die Priorität beanspruchen.« Wenn Andere auf anderem Wege zu denselben Special-Folgerungen gelangt sind wie ich, so benimmt mir dies durchaus nicht die Berechtigung, die sich aus meinem Gesetze direkt ergebenden Folgerungen eben als solche hinzustellen; die etwaige Priorjtät Anderer wird damit ebenso wenig angetastet wie bestritten, auch wenn die Nennung der betreffenden Autoren unterbleibt. Sollte Hr. Kopp aber an diesem letzteren Umstande Anstoss genommen haben, so ist es um so unbegreiflicher, warum er selbst, statt die bewussten Autoren zu nennen, dieselben nur unter dem unbestimmten Collectiv-Namen der »Anderen« citirt.

Auch aus dem sich noch anschliessenden auf's Allgemeinste gehaltenen Rückblick auf die Entwickelung der Lehre von der gemischten Krystallisation und die damit gewonnene Einsicht in die Abhängigkeit der Form vom Stoff geht die Eigenthümlichkeit der von mir entwickelten Sätze hervor.

Um folgerichtig zu verfahren, musste man, nachdem Mischkrystalle überhaupt als existenzfähig erkannt waren, zur Beurtheilung des ganzen in Betracht kommenden Gebietes, folgende vier Combinationen, welche sämmtliche möglichen Gruppirungen einschliessen, in Betracht ziehen, nämlich die Combinationen:

1) von gleich-constituirten Körpern bei gleichzeitiger Krystallisation,

2) von gleich-constituirten Körpern bei ungleichzeitiger Krystallisation,

3) von ungleich-constituirten Körpern bei gleichzeitiger Krystallisation,

4) von ungleich-constituirten Körpern bei ungleichzeitiger Krystallisation.

Von diesen vier möglichen Fällen hat man aber bis zu meinen Veröffentlichungen nur 1 und 2 berücksichtigt[1]), ohne indessen an das Ausschlaggebende der Gleichzeitigkeit der Krystallisation zu denken, während die Fälle 3 und 4, von denen übrigens 4 — wie auch 2 — wegen Mangels gleichzeitiger Krystallisation von vornherein jede Versuchs-Perspective ausschliessen, unbeachtet blieben. Auf dem Boden dieser einseitigen, weil die physikalischen Verhältnisse vernachlässigenden Betrachtungsweise, mussten nothwendig auch einseitige Schlüsse sich bilden, welche in der, auf eine ausschliesslich chemische Auffassung gegründeten Lehre E. Mitscherlich's von der Isomorphie verkörpert sind. Erst durch die Prüfung der einzelnen Erscheinungen unter Beobachtung der Beiden erwähnten Möglichkeiten, Fälle 1 und 3, konnte auch der Einfluss der physikalischen Momente auf das gemischte Krystallisiren im rechten Lichte erscheinen, einem Lichte, welches die gemischten Krystalle aus chemisch gleichconstituirten Verbindungen nur als einen Specialfall der, durch das Grundgesetz von der gemischten Krystallisation zusammengefassten Erscheinungen kennzeichnet. Die Beobachtungen Mitscherlich's und seiner Nachfolger waren richtig, die Folgerungen dagegen mussten falsch und einseitig ausfallen, weil man nur einseitig beobachtet und gerade die wesentlichsten, nämlich die physikalischen Einflüsse, übersehen hatte. —

Wenn man nunmehr die Weiterentwickelung der Frage nach der Abhängigkeit der (Krystall-)Form vom Stoffe charakterisiren will, so können es nur zwei von einander deutlich verschiedene Richtungen sein, in welchen diese Weiterentwickelung erfolgen muss:

Die eine Richtung wird in der Aufgabe bestehen zu untersuchen, wie sich ein und derselbe Körper unter gleichen physikalischen, aber geänderten chemischen Bedingungen verhält, oder, wenn man ihm, specieller ausgedrückt, bestimmte Atome oder Atomgruppen von bestimmtem Werthe entzieht und dafür andere von ebenfalls bestimmtem Werthe, ohne den Körper sonst zu ändern, wieder einfügt. Der hierhergehörige Kreis von Erscheinungen, und überhaupt die ganze Betrachtungsweise, ist zuerst bekanntlich von P. Groth gekennzeichnet und in das Wort »Morphotropie« zusammengefasst worden.

---

[1]) Auf Fall 1 stützt sich die Lehre Mitscherlich's, auf Fall 2 stützen sich Versuche Rammelsberg's (Pogg., Ann. 91, 321) und Mosheim's (Verhandlungen des naturhist. Ver. d. preuss. Rheinlande, IX. Jahrgang).

Die andere Richtung wird umgekehrt in der Aufgabe bestehen zu untersuchen, wie sich ein und derselbe Körper unter gleichen chemischen aber geänderten physikalischen Bedingungen verhält. Die vielseitigste Behandlungsweise dieser zweiten Richtung aber besteht in dem Studium des Verhaltens der verschiedenen Verbindungen beim gemischten Krystallisiren, einem Studium, welches nunmehr an der Hand eines bis ins Kleinste hinein sicher orientirenden Gesetzes mit Erfolg in systematischer Weise betrieben werden kann.

Um die hier vorgenommene Definirug der Frage nach der Abhängigkeit der Form vom Stoff in ganz allgemeiner Weise durchzuführen, muss man übrigens noch die amorphen Körper in Betracht ziehen. Nach meiner Auffassung und nach den erhaltenen Versuchs-Ergebnissen besteht nämlich zwischen krystallisirten und amorphen Mischungen, wenn man sie zunächst, und nur von diesem Gesichtspunkte aus, als physikalische Bindungen betrachtet, kein Unterschied. Sowohl im einen wie im andern Falle vermögen sich chemisch-gleich oder chemisch-ungleich constituirte Körper mechanisch anzuziehen und Mischungen zu bilden, deren wechselnder Gehalt an verschiedenen Verbindungen bedingt wird durch die das Zusammentreten zur Mischung allein regelnden in Mittheilung 1 und 2, sowie in Vorstehendem eingehend geschilderten Löslichkeits- und Erstarrungs-Verhältnisse.

Als das Wesentliche an den hier betrachteten Erscheinungen erweist sich also das Bestehen der physikalischen Bindung, während das Auftreten einer solchen Mischung in Krystallform erst in zweiter Linie in Betracht kommt. Hätte man diese Sachlage schon früher erkannt, so würde man, (zumal dessen eingedenk, dass bei amorphen Mischungen dem Glase [1]), oder amorphen Legirungen z. B., beziehungsweise verschieden constituirte Verbindungen oder verschiedenwerthige Atome zu einer physikalischen, sich einheitlich verhaltenden, aber doch keine chemische Verbindung darstellenden Masse zusammentreten können), von vornherein die Haupterscheinung, die eigentliche Ursache zur Bindung, in die rein mechanisch wirkenden Anziehungskräfte, nicht aber in die chemisch gleiche oder ähnliche Beschaffenheit und in das Auftreten der Verbindungen in Krystallform verlegt haben und würde nicht durch die Verwechselung von Haupt- und Neben-Sache in die Irre gerathen sein. Krystallform und etwa vorhandene gleiche Constitution sind nicht die Ursache für das Entstehen einer

[1]) Hier ist daran zu erinnern, dass die gewöhnlichen Gläser aus Silicaten von schwankender Zusammensetzung bestehen, und dass die für die Zwecke der qualitativen Analyse hergestellten Phorphorsalz- und Borax-Perlen ebenfalls Gläser sind, mit denen die verschiedensten, ganz anders constituirten Verbindungen einheitlich-amorph und wieder als Glas erstarren können.

physikalischen Bindung, sondern nur Begleiterscheinungen, welche naturgemäss in Folge ihres sekundären Charakters nicht zur Aufstellung eines die Einzelnheiten ausnahmslos beherrschenden Gesetzes führen konnten.

Das Zustandekommen der physikalischen Bindung ist auf Anziehungskräfte als Ursache zurückzuführen, die Krystallisation dagegen nur eine aus orientirenden oder richtenden Kräften hervorgehende, das Zusammentreten zur physikalischen Bindung ebenso wenig regelnde, wie durch die Qualität des Stoffes geregelt werdende Begleiterscheinung, welche also erst zum Ausdrucke kommen kann, wenn vorher die physikalische Bindung schon eingetreten ist [1]).

Kurz lässt sich daher die Entstehung physikalischer Bindungen ganz allgemein mit folgenden Worten wiedergeben.

Die physikalische Bindung findet, wie für gasförmige und flüssige, so auch für feste, gleichviel ob krystallisirte oder amorphe Verbindungen, nur auf Grund der molekularen Anziehungskräfte statt; insbesondere geschieht diese Bindung bei festen, amorphen oder krystallisirten, gleich- oder ungleich-constituirten Körpern, in durch die Löslichkeits- und Erstarrungs-Verhältnisse geregelten wechselnden Mengen, nach Maassgabe gleichzeitigen Ueberganges aus dem flüssigen oder gasförmigen Zustande in den festen, oder, wenn man die zwischen festen Stoffen allein, z. B. durch Druck hervorgerufene Bindung noch mit einschliessen will: Nach Maassgabe gleichzeitig eintretender Bindung (Anziehung) der Componenten.

Auch dieser die Allgemeinheit umfassende Satz ist, soweit er die Gleichzeitigkeit der Abscheidung betrifft, wie das die betreffenden Sonder-Erscheinungen der Krystallisation umschliessende Grundgesetz von der gemischten Krystallisation, und aus denselben, in der zweiten und der vorliegenden Mittheilung eingehend entwickelten Gründen a priori gültig und mag kurz als »Satz von der physikalischen Bindung« bezeichnet werden.

Die Aufnahme der amorphen Verbindungen in den Kreis der Betrachtung, und der damit erlangte Ausblick auf die quantitative Seite der Entstehung der physikalischen Bindungen ihrem ganzen Umfange nach, hat erst in vorliegender dritter Mittheilung stattgefunden. Der Mittelpunkt dieses neuen weiter streichenden Gesichts-

---

[1]) Belege für die Richtigkeit dieser Auffassung bilden die bekannten Beispiele der Krystallisation innerhalb fester Körper, wie Verwandlung von amorphem Eisen in krystallisirtes, in Folge lang andauernder Erschütterung; Verwandlung von monosymmetrischem in rhombischen Schwefel und umgekehrt; Verwandlung von rhombischem in tetragonales Nickelsulfat.

kreises besteht in dem eben gegebenen »Satze von der physikalischen Bindung«, welcher also das Grundgesetz von der gemischten Krystallisation als besonderen Fall mit einschliesst. Wie dieses eine Orientirung in dem Gebiete der Erscheinungen des gemischten Krystallisirens ermöglicht, so jener eine solche in dem Gesammtgebiete der, die Vorgänge der gemischten Krystallisation mit einschliessenden physikalischen Bindungen fester Stoffe.

Bonn, 10. September 1884, Laboratorium des Verfassers.

---

521. Oscar Jacobsen: Bromsubstitutionsprodukte des Orthoxylols.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 22. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von Halogensubstitutionsprodukten des Orthoxylols sind bisher nur solche dargestellt worden, bei welchen die Substitution in den Seitenketten stattgefunden hat[1]). Die folgende Mittheilung bezieht sich auf die beim Bromiren des Orthoxylols in der Kälte entstehenden, im Benzolring substituirten Bromderivate.

Monobromorthoxylol.

Als ich käufliches Orthoxylol in der Kälte unter Zusatz von Jod mit der berechneten Menge Brom behandelte und das in gewöhnlicher Weise gereinigte Produkt der Destillation unterwarf, resultirte wesentlich eine constant bei 214° siedende Flüssigkeit. Nach ihrem Bromgehalt (gefunden 43.34 pCt. und 43.27 pCt. Brom anstatt 43.24 pCt.) musste sie ein Monobromderivat oder ein Gemenge verschiedener Monobromderivate sein. Die Leichtigkeit, mit der sie sich auf einen anscheinend ganz constanten Siedepunkt bringen liess, sprach für die Einheitlichkeit der Substanz. Um diese ausser Zweifel zu stellen, wurde die Flüssigkeit wiederholt mit kleinen Mengen schwach rauchender Schwefelsäure geschüttelt. Dabei ergab sich aber, dass, während die ursprüngliche Flüssigkeit selbst bei — 20° flüssig blieb, der bis zuletzt ungelöst bleibende Antheil schon bei — 10 bis — 15° kry-

---

[1]) Orthoxylylchlorid und Orthoxylylenchlorid: Rayman, diese Berichte X, 95; Orthoxylylbromid und Orthoxylylenbromid: Radziszewski und Wispeck, diese Berichte XV, 1747

stallinisch erstarrte, ohne übrigens seinen Siedepunkt verändert zu haben. Entweder mussten sich somit beide möglichen Monobromorthoxylole gebildet haben, oder das käufliche Orthoxylol musste noch mit geringen Mengen seiner Isomeren verunreinigt gewesen sein.

Um hierüber zu entscheiden, stellte ich aus grösseren Mengen (über 700 g) des rohen, bei 214° siedenden Monobromderivats die Sulfonsäuren dar, um an deren Salzen eine vollständige Trennung durchzuführen und die verschiedenen reinen Monobromxylole daraus wieder abzuscheiden.

Gewöhnliche Schwefelsäure griff das Rohprodukt selbst bei 100° nur sehr langsam an, von schwach rauchender Schwefelsäure wurde dasselbe aber beim Erwärmen leicht und vollständig gelöst. Durch Zusatz der geeigneten Menge Wasser wurden die Monobromxylolsulfonsäuren als schön krystallisirte, in kalter, verdünnter Schwefelsäure schwer lösliche Masse ausgeschieden, von der die überschüssige Schwefelsäure fast vollständig abgesogen werden konnte.

Jene Krystallmasse wurde in Baryumsalz übergeführt. Als wesentliches Hauptprodukt resultirte ein Baryumsalz A, welches beim Erkalten seiner Lösung sehr schön in grossen, harten Prismen krystallisirte. Beigemengt war ihm in geringer Menge ein namentlich in der Hitze noch schwerer lösliches Baryumsalz oder Baryumsalzgemenge B, welches sich grossentheils schon während des Verdampfens in Siedehitze als schaumige Haut an der Oberfläche, zum anderen Theil während des Erkaltens in Form sehr kleiner Schuppen zwischen den grossen Krystallen von A ausschied. Durch Abspülen mit kaltem Wasser und wiederholtes Umkrystallisiren konnte A sehr leicht ganz vollständig von B und andererseits B ziemlich vollständig von A befreit werden. Auf das Salz B wird später zurückgekommen. Das Hauptprodukt A wurde in Natriumsalz übergeführt und aus diesem durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200° das Monobromxylol abgespalten. Ich bezeichne in Nachfolgendem die so erhaltenen Verbindungen von vornherein mit den Formeln, die ihnen nach dem Ergebniss der weiteren Untersuchung beigelegt werden müssen.

Monobromorthoxylol, $C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}H_3 . \overset{4}{B}r$, flüssig, aber unter 0° zu einer langfaserig krystallinischen Masse erstarrend.

Schmelzp. — 0.2°, Siedep. 214.5° bei 760 mm[1]), specifisches Gewicht 1.3693 bei $\frac{15^0}{15^0}$.

[1]) Quecksilberfaden, wie bei allen Temperaturbestimmungen, ganz eintauchend.

Monobromorthoxylolsulfosäure,

$$C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}H_3 . \overset{4}{B}r . \overset{5}{S}O_3H + xH_2O,$$

langstrahlig krystallisirte Masse, sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in kalter, mässig verdünnter Schwefelsäure.

Monobromorthoxylolsulfonsaures Baryum,

$$(C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}H_3 . \overset{4}{B}r . \overset{5}{S}O_3)_2Ba + 3H_2O,$$

ziemlich lange, derbe, harte Prismen, in kaltem Wasser sehr schwer, in siedendem viel reichlicher löslich.

Das entsprechende Natriumsalz, $C_8H_8Br . SO_3Na + 1\frac{1}{2}H_2O$, ist in kaltem Wasser schwer, in heissem sehr leicht löslich. Es krystallisirt beim Erkalten in oft mehr als fingerlangen, feinen Nadeln, welche als weiche, asbestartige Masse die ganze Flüssigkeit durchsetzen. (Der Wasserverlust des lufttrocknen Salzes bei 130—155° wurde in drei Versuchen zu 8.58, 8.68 und 8.62 pCt. bestimmt, während sich für $1\frac{1}{2}HO$ 8.60 pCt. berechnen.

Das Kaliumsalz, $C_8H_8Br . SO_3K + H_2O$, krystallisirt in dünnen, glasglänzenden Prismen. Es ist in kaltem Wasser nur mässig leicht löslich.

Das Amid, $C_8H_8Br . SO_2 . NH_2$, ist in kaltem Alkohol schwer, in heissem nur mässig leicht löslich. Es scheidet sich beim Erkalten als eine weiche, aus langen, seideglänzenden Nadeln bestehende Masse ab. Aus Wasser, worin es sehr schwer löslich ist, krystallisirt es in langen, haarfeinen Nadeln. Schmelzp. 213°.

Um die Constitution des beschriebenen Monobromorthoxylols zu bestimmen, wurde aus demselben durch Erhitzen mit Chlorkohlensäureester und Natriumamalgam die entsprechende Xylylsäure dargestellt. Dieselbe erwies sich bei der Vergleichung der Calciumsalze und der Bestimmung ihres Schmelzpunktes (164° statt 163°) als Paraxylylsäure[1]).

Die Constitution der Monobromorthoxylolsulfonsäure wurde durch Behandeln ihres Natriumsalzes mit Natriumamalgam ermittelt. Beim

---

[1]) Als Nebenprodukt wurde bei dieser Synthese das entsprechende Quecksilberdiorthoxylol, $\overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}H_3 . C_6H_3 . \overset{4}{H}g . C_6H_3 . \overset{2}{C}H_3 . \overset{1}{C}H_3$, erhalten. Dasselbe löst sich schwer in Aether und heissem Alkohol, leicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol u. s. w. Aus Aether oder siedendem Alkohol krystallisirt es in langen, feinen, seideweichen Nadeln. Schmelzpunkt 150°. Bei vorsichtigem Erhitzen lässt es sich grossentheils unverändert destilliren.

Verdampfen der alkalischen Flüssigkeit krystallisirte das charakteristische orthoxylolsulfonsaure Natrium,

$$C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}H_3 . \overset{5}{S}O_3Na + 5H_2O,$$

welches das bei 144° schmelzende Orthoxylolsulfamid lieferte[1]).

Bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Salpetersäure (1 : 5) am Rückflusskühler wird das Monobromorthoxylol zu einer Bromorthotoluylsäure oxydirt:

Diese Bromorthotoluylsäure, $C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}O_2H . \overset{4}{B}r$, ist unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in heissem Wasser. Sie krystallisirt aus letzterem nur in sehr kleinen Nadeln, aus heissem Alkohol in dichten, sternförmigen Gruppen flacher, seideglänzender Nadeln. Schmelzp. 174—176°.

Ihr Calciumsalz scheidet sich beim Verdampfen seiner Lösung als eine aus kleinen, wohlausgebildeten, harten Prismen bestehende Krystallmasse ab. Es enthält 2 Moleküle Krystallwasser.

In der Kalischmelze lieferte diese Bromorthotoluylsäure eine Eisenchlorid nicht bläuende, durch Ueberhitzen mit Salzsäure nicht spaltbare Oxytoluylsäure, welche an ihren Reaktionen und ihrem Schmelzpunkt (172—173°) als Parahomometaoxybenzoësäure,

$$C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}O_2H . \overset{4}{O}H,$$

erkannt wurde. Auch auf diesem Wege wurde also ein Beweis für die angegebene Constitution des Monobromorthoxylols geliefert.

Wird die Monobromorthoxylolsulfonsäure mit Kaliumhydroxyd geschmolzen, so tritt unvermeidlich unter starker Bräunung der Masse eine augenscheinlich sehr tiefgreifende Zersetzung ein. Es konnte aus der Schmelze weder ein Dihydroxylxylol, noch sonst eine Substanz isolirt werden, die ihrer Constitution nach noch in einfacher Beziehung zu der Bromsulfonsäure gestanden hätte. Dagegen hatte sich in allerdings äusserst geringer Menge die eisenbläuende Oxytoluylsäure, $C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}O_2H . \overset{3}{O}H$ (β-Metahomosalicylsäure, Schmelzp. 168°), gebildet, für deren Entstehung eine »Umlagerung« angenommen werden muss. Es liegt hier also in der That einer jener Fälle vor, wie sie die Kalischmelzung als Mittel zur Constitutionsbestimmung in Misskredit gebracht haben. Wie ich aber hinzusetzen muss, war in diesem Falle der ganze Verlauf der Reaktion ein so augenfällig abnormer, die Ausbeute an dem theoriewidrigen Produkt eine so verschwindend geringe, dass wohl Niemand den Vorgang mit einem in der beabsichtigten Weise normal verlaufenden hätte verwechseln können.

---

[1]) Vergl. diese Berichte X, 1012.

Ob neben dem beschriebenen Monobromorthoxylol,

$$C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}H_3 . \overset{4}{B}r,$$

auch das zweite,

$$C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}H_3 . \overset{3}{B}r,$$

entstanden war, musste durch die Untersuchung des oben mit B bezeichneten, schwer löslichen Baryumsalzgemenges entschieden werden.

Schon die fraktionirte Lösung und Wiederausscheidung desselben liess erkennen, dass keine einheitliche Substanz vorlag. Da eine Trennung der gemengten Baryumsalze nicht zu erreichen war, wurden dieselben in die Natriumsalze übergeführt, die sich durch Krystallisiren leicht in reinem Zustande isoliren liessen. Zuerst schied sich in geringer Menge ein gut krystallisirendes Natriumsalz mit einem Molekül Krystallwasser in rhombischen oder sechsseitigen Blättern aus, dann folgte noch eine geringe Ausscheidung des beschriebenen bromorthoxylolsulfonsauren Salzes und endlich ein leicht lösliches Salz, welches warzenförmige Gruppen sehr feiner Nadeln bildete.

Das letztere Salz erwies sich als dasjenige der Brommetaxylolsulfonsäure: $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 . \overset{4}{B}r . \overset{6}{S}O_3Na + H_2O$ [1]). (Verglichen wurden das bei 194° schmelzende Amid und das Baryumsalz.)

Das in Blättern ebenfalls mit $1 H_2O$ krystallisirte Natriumsalz lieferte ein in langen, flachen Prismen krystallisirendes, erst bei 206° schmelzendes Sulfamid. Es konnte ein Paraxylol- oder ein zweites Orthoxylolderivat sein. Um darüber entscheiden zu können, musste ich die noch nicht bekannte Bromparaxylolsulfonsäure darstellen (siehe unten).

Die Vergleichung der Natrium- und Baryumsalze, sowie der Amide ergab die vollständigste Uebereinstimmung.

Damit war also bewiesen, dass das angewandte käufliche Orthoxylol noch mit einer geringen Menge Metaxylol und mit einer noch geringeren Menge Paraxylol verunreinigt war, dass aber aus dem Orthoxylol beim Bromiren ausser dem beschriebenen Monobromderivat keine Spur des isomeren zweiten entsteht, und dass jenes Monobromderivat beim Lösen in Schwefelsäure nur die eine oben beschriebene Sulfonsäure bildet.

Dibromorthoxylole.

Wird reines Monobromorthoxylol unter Jodzusatz in der Kälte mit der berechneten Menge Brom behandelt, so entstehen zwei Dibromderivate, von denen das eine fest, das andere bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist. Das erstere lässt sich durch wiederholtes

---

[1]) S. Weinberg, diese Berichte XI, 1062.

Krystallisiren aus Alkohol sehr leicht rein gewinnen. Die flüssige Verbindung, welche übrigens in nicht viel geringerer Quantität entsteht, als die feste, kann nur bei Verarbeitung ziemlich grosser Mengen vollständig frei von der letzteren erhalten werden. Man deplacirt sie zunächst aus dem grösstentheils krystallinisch erstarrten Rohprodukt durch eiskalten Alkohol, wobei sie sich theils schon als schwere, ölige Schicht ansammelt, theils aus der weingeistigen Schicht durch Wasser gefällt werden kann. Man lässt die durch Destillation vollständig vom Monobromderivat befreite Verbindung in der Kälte erstarren und dann auf einem Saugfilter in möglichst niederer Temperatur wieder flüssig werden. Da das flüssige Dibromorthoxylol nahe über seinem Erstarrungspunkt nur sehr wenig von dem festen in Lösung hält, so lässt es sich durch öftere Wiederholung jener Operation schliesslich von ganz constantem Schmelzpunkt erhalten.

Das feste Dibromorthoxylol, $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}H_3 . \overset{4}{B}r . \overset{5}{B}r$, krystallisirt aus heissem Alkohol in sehr grossen, rhombischen Blättern, die nach wiederholtem Umkrystallisiren constant bei 88° schmelzen. Es ist in eiskaltem Alkohol sehr schwer, in heissem sehr leicht löslich, löst sich auch sehr leicht in heisser Essigsäure und scheidet sich daraus beim Erkalten in langen Nadeln ab. Nahe über seinem Schmelzpunkt sublimirt es allmählich in sehr grossen, dünnen Blättern. Siedepunkt 278°.

Zur Bestimmung seiner Constitution wurde das feste Dibromorthoxylol in Quantitäten von je 45 g mit je 90 g Methyljodid, 30 g Natrium und 30 g Benzol am aufsteigenden Kühler im Sieden erhalten. Die Einwirkung begann erst nach Zusatz von einigen Tropfen Essigäther. Das in befriedigender Menge entstandene Tetramethylbenzol war Durol. (Schmp. 81°, Sdp. 185°.) Die als Nebenprodukte auftretenden flüssigen Kohlenwasserstoffe waren, wie sich aus der Untersuchung ihrer Sulfamide ergab, regenerirtes Orthoxylol und etwas Pseudocumol.

Das flüssige Dibromorthoxylol, $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}H_3 . \overset{3}{B}r . \overset{4}{B}r$ (?), ist auch in kaltem Alkohol ziemlich leicht löslich. Es erstarrt in der Kälte zu einer harten Krystallmasse. Schmelzpunkt + 6.8°, Siedepunkt 277°, specifisches Gewicht 1.7842 bei $^{15}/_{15}$°.

Auch in dieser Verbindung versuchte ich mittelst der Fittigschen Reaktion die Bromatome durch Methylgruppen zu ersetzen. Der Erfolg war indess ein sehr unvollständiger. Selbst bei tagelangem Erhitzen fand gar keine Einwirkung des Natriums statt. Wiederholter Zusatz von einigen Tropfen Essigäther leitete schliesslich die Reaktion ein, bei der dann aber jedes Mal erhebliche Mengen von Orthoxylol regenerirt wurden. Der nächst höher siedende Kohlenwasserstoff war

hier nicht Pseudocumol, sondern Hemellithol. (Schmelzpunkt des sehr charakteristischen Sulfamids: 196°.) Zwischen 190 und 200° ging nur noch ein äusserst geringer Antheil des entstandenen Kohlenwasserstoffgemenges über, so dass an eine direkte Reinigung desselben nicht zu denken war. Ich versuchte auch vergeblich, ein Sulfamid von constantem Schmelzpunkt daraus darzustellen. Nur das konnte mit Bestimmtheit ermittelt werden, dass von dem leicht erkennbaren Isodurol, dessen Sulfamid schon bei 118° schmilzt, jedenfalls keine Spur entstanden war. Ich halte es darnach für wahrscheinlich, dass dem flüssigen Dibromorthoxylol die oben angegebene Formel zukommt, dass dasselbe also dem noch unbekannten dritten Tetramethylbenzol entspricht.

Tribromorthoxylol.

Bei den verschiedenen Versuchen, welche die Gewinnung eines Tribromderivats aus dem festen oder dem flüssigen Dibromorthoxylol bezweckten, wurde im Wesentlichen stets ein Gemenge von Tetrabromorthoxylol und unangegriffenem Dibromderivat erhalten. Aus dem festen Dibromorthoxylol resultirte indess, namentlich wenn dasselbe mit etwas Jod und nur wenig Eisessig verrieben der langsamen Einwirkung des Broms ausgesetzt wurde, ausserdem in geringer Menge eine schon zwischen 50 und 60° schmelzende, in Alkohol leicht lösliche und daraus in flachen Nadeln krystallisirende Substanz. Ich musste dieselbe für unreines Tribromorthoxylol halten, vermochte aber nicht, sie auf einen constanten Schmelzpunkt zu bringen. Der Bromgehalt schwankte bei den anscheinend reinsten Antheilen zwischen 66.8 und 68.6 pCt., während sich für Tribromorthoxylol 70 pCt. Brom berechnen.

Tetrabromorthoxylol.

Dieses Endprodukt der Einwirkung von Brom auf kaltes Orthoxylol ist in kaltem Alkohol fast garnicht, in heissem sehr schwer löslich, löst sich aber ziemlich leicht in heissen Benzolkohlenwasserstoffen und krystallisirt daraus in langen, glänzenden Nadeln. Es schmilzt bei 262° und ist in sehr hoher Temperatur ohne erhebliche Zersetzung destillirbar.

Die oben erwähnte Monobromparaxylolsulfonsäure entsteht leicht, und zwar ohne gleichzeitige Bildung von Isomeren, beim Schütteln des Monobromparaxylols mit warmer, schwach rauchender Schwefelsäure. Sie krystallisirt nach Wasserzusatz sehr gut in perlmutterglänzenden Blättern oder flachen Nadeln.

Das Natriumsalz, $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{4}{C}H_3 . \overset{2}{B}r . \overset{?}{S}O_3Na + H_2O$, krystallisirt unter verschiedenen Bedingungen entweder in langen, dünnen Prismen, oder in rhombischen oder sechsseitigen Blättern. In beiden Formen, deren auffällige Verschiedenheit zunächst das Vorhandensein zweier Sulfonsäuren anzudeuten schien, enthält das Salz 1 Molekül Krystallwasser.

Das Baryumsalz ist selbst in heissem Wasser schwer löslich. Aus verdünnter Lösung krystallisirt es beim Erkalten entweder in dünnen, sechsseitigen Blättchen, oder in kleinen Prismen. Es ist in beiden Formen wasserfrei.

Das Amid, $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{4}{C}H_3 . \overset{2}{B}r . \overset{?}{S}O_2NH_2$, ist in kaltem Weingeist schwer, in siedendem sehr leicht löslich. Es krystallisirt in flachen Prismen, die bei 206° schmelzen.

Das Paraxylol, welches zur Bromirung verwendet wurde, war gut krystallisirt.[1]) Es schmolz bei 13—14°. Trotzdem entsprachen die Eigenschaften des Monobromderivats nicht den Angaben von Jannasch (Ann. 171, S. 82), nach welchen sein Siedepunkt bei 199.5—200.5° und sein Schmelzpunkt bei + 10° liegen soll, sondern vielmehr den älteren Angaben von Fittig und Jannasch (Ann. 151, S. 283), d. h. es war eine zwischen 204 und 206° siedende Flüssigkeit. Selbst in Kältemischung erstarrte es nicht. Um es im Zustande höchster Reinheit zu erhalten, sprengte ich eine grössere Menge Monobromparaxylol, theils aus dem reinen Natriumsalz, theils aus dem Amid seiner Sulfonsäure durch Erhitzen mit Salzsäure ab.

Das reine Monobromparaxylol siedet unter einem Druck von 755 mm bei 205.5°. (An demselben Geissler'schen Thermometer siedete Naphtalin unter gleichen Bedingungen bei 217.5°.) Selbst bei — 15° erstarrt es nicht.

[1]) Das Paraxylol wird leicht in sehr grossen, wohlausgebildeten Krystallen erhalten. Es krystallisirt rhombisch, in Formen des Schwerspaths.

522. Ad. Claus und P. Stegelitz: α-Dichinolyl aus Azobenzol.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 25. October*); mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Anschluss an frühere Versuche hatten wir in diesem Sommer das Studium der Einwirkung von Glycerin und Schwefelsäure auf Azobenzol wieder aufgenommen und dabei gefunden, dass mittelst dieser Reaktion unter Umständen gute Ausbeuten an dem von Weidel[1]) zuerst dargestellten α-Dichinolyl erhalten werden können; wenn unsere Versuche in Betreff Bestimmung der Bedingungen, unter denen diese Darstellung des Dichinolyls eine ausgiebige ist, auch noch nicht abgeschlossen sind, so veranlassen uns die neuerdings veröffentlichten Mittheilungen über die Gewinnung derselben Base aus Benzidin[2]) doch schon jetzt eine vorläufige Notiz über unsere Untersuchungen zu geben.

Wird das Gemisch von Azobenzol (40 g), Glycerin (160 g) und englische Schwefelsäure (150 g) über freier Flamme schnell erhitzt, so tritt bei einer gewissen Temperatur eine äusserst heftige Reaktion unter starkem Aufschäumen ein; nach dem Erkalten bildet die Reaktionsmasse einen dicken, zähen, fast schwarzen Brei, aus welchem nach dem Verdünnen mit Wasser auf Zusatz von Natronlauge ein braunes Harz ausgeschieden wird, das beim Destilliren mit Wasserdampf nur eine sehr geringe Menge eines flüchtigen Produktes — offenbar Chinolin[3]) — übergehen lässt. Durch Ausschütteln mit Aether wird nur ein kleiner Theil des Harzes gelöst, und aus dieser ätherischen Lösung hinterbleibt eine zunächst noch gelbbraune, krystallinisch erstarrende Masse, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol das reine Dichinolyl — wir bestimmten den Schmp. 178° C. (uncorr.) — in deutlichen, monoklinen Krystallen gewinnen lässt.

Die Ausbeute ist unter den geschilderten Umständen keine günstige, insofern das Harz weitaus das Hauptprodukt bildet: wir er-

---

*) Die mit einem Stern versehenen Abhandlungen sind in Folge einer irrthümlichen Interpretation eines Abkommens zwischen Post und Redaktion einige Tage auf dem Postamt in Berlin zurückgehalten und der Redaktion daher etwas verspätet zugestellt worden. Die Redaktion.

[1]) Wien, Monatsh. II, 491.

[2]) Wien, Monatsh. V, 417; diese Berichte XVII, 1817.

[3]) Da wir nicht weiter gereinigtes, käufliches Azobenzol zu unseren Versuchen anwenden, so ist die Möglichkeit, dass dieses Chinolin einer Verunreinigung seine Entstehung verdankt, nicht ausgeschlossen.

hielten in verschiedenen Versuchen aus je 40 g Azobenzol niemals mehr als je $1^1/_2$—2 g reines Dichinolyl; aber bedeutend günstiger stellt sich die Ausbeute an letzterem, wenn man die Reaktion bei gemässigterer Temperatur, so dass das lebhafte Aufschäumen vermieden wird, verlaufen lässt. In dieser Beziehung behalten wir uns noch die näheren Angaben für eine ergiebige Darstellungsmethode des Dichinolyls aus Azobenzol vor. Im Uebrigen auch schon bei Wasserbadtemperatur geht die Ueberführung des letzteren in das erstere vor sich, und gerade die bei diesen Versuchen gemachten Beobachtungen dürften für die ganze Auffassung des Vorgangs von besonderem Interesse sein.

20 g Azobenzol, 80 g Glycerin und ein Gemisch von 30 g englischer und 20 g rauchender Schwefelsäure wurden in einem lose verstopften Kolben 2 Tage lang auf dem Wasserbade erhitzt; als das braune, dickflüssige Produkt mit Wasser verdünnt wurde, schied sich ein rothbrauner, krystallinischer Niederschlag aus, der sich nach dem Abfiltriren als ein Gemenge von unverändertem Azobenzol, etwas Harz und schwefelsaurem Benzidin ergab; aus dem wässrigen Filtrat wurde mit Natronhydrat das gebildete Dichinolyl gefällt und in der beschriebenen Weise gereinigt. Während von dieser Base nur etwa 2 g rein gewonnen wurden, betrug die Menge des Benzidinsulfats 6 g! — Diese Bildung von Benzidin aus Azobenzol legt den Gedanken nahe, ob nicht auch bei der Skraup'schen Chinolinsynthese das zugesetzte Nitrobenzol, über dessen Verbleib man bisher noch vergeblich nach Auskunft suchte, zunächst zu Azobenzol und dann weiter zu Benzidin und Dichinolyl reducirt wird, so dass man die letztere Base aus den nichtflüchtigen Rückständen bei der Chinolindarstellung als Nebenprodukt gewinnen könnte: Wir haben bereits begonnen, dieser Frage näher zu treten und überhaupt Versuche über die reducirende Wirkung eines Gemisches von Glycerin und Schwefelsäure auch mit anderen Substanzen in Angriff genommen.

Die von Hrn. Stegelitz mit dem reinen Dichinolyl ausgeführten Analysen ergaben folgende Resultate:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet
C	84.28	84.34	84.37 pCt.
H	4.94	5.02	4.69 »

Das α-Dichinolyl lässt sich leicht nitriren, schon Erwärmen seiner Auflösung in rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade genügt — aus dieser Lösung fallen auf Zusatz von Wasser fast farblose, feine Krystallnädelchen, die kaum mehr basische Eigenschaften besitzen, wenigstens mit Säuren keine einfachen Salze bilden, und

z. B. aus Eisessig unverändert sich umkrystallisiren lassen — Platindoppelsalze fallen aus der Lösung in concentrirter Salzsäure auf Zusatz von Platinchlorid aus — das durch verschiedenes Umkrystallisiren (auch aus vielem kochendem Wasser) gereinigte Nitrirungsprodukt beginnt beim Erhitzen etwa bei 260° C., ohne vorher zu schmelzen, Zersetzung zu erleiden unter reichlicher Entwickelung rother Dämpfe; übrigens ist vorläufigen Analysen nach das von uns bis jetzt erhaltene Nitrirungsprodukt keine einheitliche Verbindung, sondern ein Gemenge verschiedener Nitrirungsstufen, mit dessen Trennung wir eben beschäftigt sind.

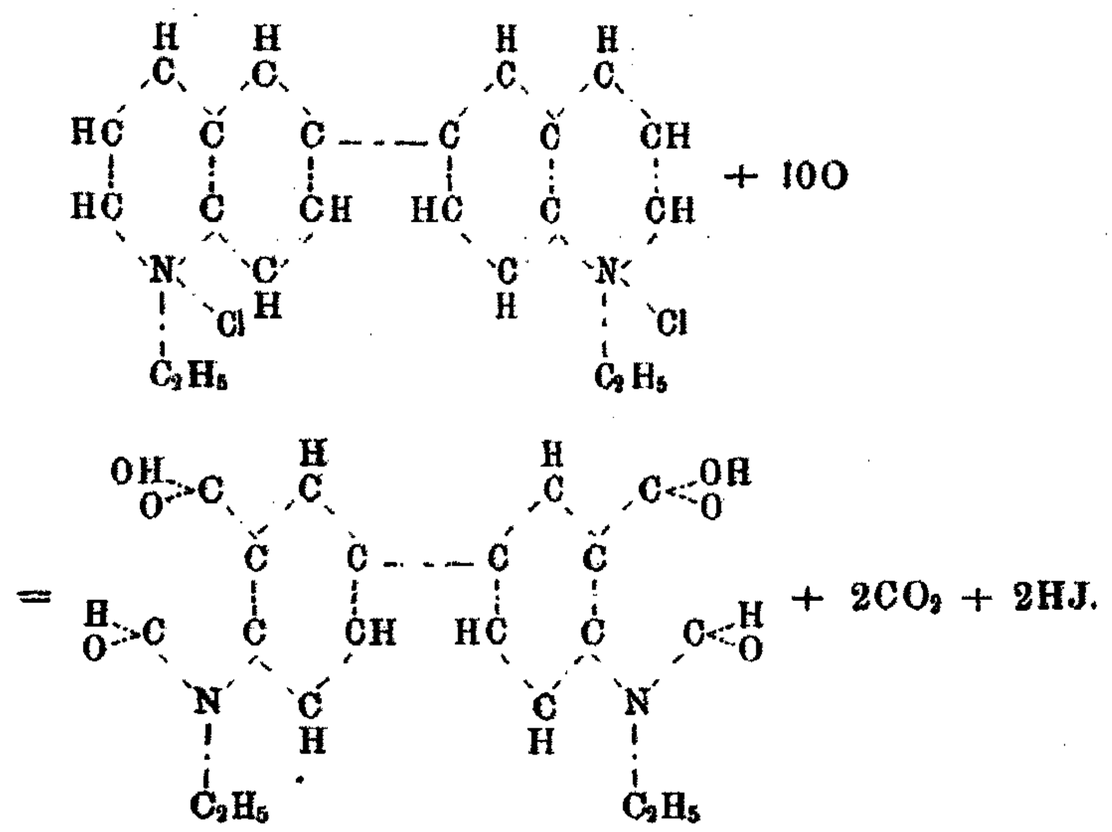
Die von Hrn. Roser[1]) aus der Zusammensetzung der Additionsprodukte mit Jodmethyl und Jodäthyl gezogene Schlussfolgerung, dass die aus Benzidin (und demnach auch aus Azobenzol) erhaltene Base mit Weidel's α-Dichinolyl nicht identisch sei, ist schon durch die Angabe von Hrn. O. W. Fischer[2]) widerlegt werden: Auch ich habe die beiden Additionsprodukte mit einem und mit zwei Molekülen Jodäthyl dargestellt.

Diese Verbindungen haben für mich namentlich nach 2 Richtungen hin ein besonderes Interesse: Einmal nämlich beabsichtige ich ihr Verhalten gegen Silberoxyd und gegen Alkalien zu untersuchen, und die dabei entstehenden Basen näher zu studiren in der Hoffnung, in ihnen vielleicht handlichere und beständigere Verbindungen, als in den entsprechenden Derivaten des einfachen Chinolins, zu erhalten, so dass sie eine Aufklärung über die Natur dieser eigenthümlichen Art von Basen gestatten möchten. Andererseits aber schien mir nicht minder wichtig, die Oxydationsderivate dieser Additionsprodukte kennen zu lernen: Wie man sich erinnern wird, habe ich vor einiger Zeit gezeigt[3]), dass für die Halogenalkyladditionsprodukte des Chinolins die Oxydation ganz anders, wie für das Chinolin selbst verläuft, insofern sich bei ihnen dieselbe auf die Stickstoff-haltige Seite des Chinolins wirft; nun, wenn dasselbe — wie wohl zu erwarten sein dürfte — auch für die Halogenalkyladditionsprodukte des Dichinolyls gilt, dann wären aus diesen letzteren substituirte Amidoderivate einer neuen Diphenyldicarbonsäure, der Metadiphensäure zu erwarten, und ebenso, wie aus dem Chinolinbenzylchlorid die *o*-Formylbenzylamidobenzoësäure[4]) entsteht, so müsste z. B. aus dem Di-Jodäthyl-Dichinolyl eine Di-Formyl-

---

[1]) Diese Berichte XVII, 1819.
[2]) Wien, Monatsh. V, 422.
[3]) Diese Berichte XVII, 1284.
[4]) Diese Berichte XVII, 1820.

äthylamidodiphensäure nach folgendem Schema erwartet werden:



Ich hege keinen Zweifel, dass das von Hrn. Roser[1]) erhaltene Oxydationsprodukt in der That diese Säure, oder vielleicht das entformylirte Derivat derselben ist, da sich jedoch Hr. Roser die Untersuchung dieser Säure vorbehalten hat, so werde ich natürlich meine Versuche in dieser Richtung vor der Hand einstellen.

Nicht minder interessante Produkte sind aus der Oxydation der Dichinolyladditionsprodukte mit einem Molekül Halogenalkyl zu erwarten, insofern bei der grossen Beständigkeit des Dichinolyls gegen Oxydationsmittel voraussichtlich die Oxydation nur an dem einen Pyridinkern, welcher mit dem Halogenalkyl addirt ist, erfolgen wird, während der andere Pyridinkern intakt bleibt: Ich hoffe über derartige Produkte in Bälde Näheres berichten zu können.

Freiburg, September 1884.

[1]) Diese Berichte XVII, 1820.

523. H. von Pechmann und W. Welsh: Ueber Condensationsprodukte der Aepfelsäure. Bildung von Pyridinderivaten. II.

[Mitgetheilt von H. v. Pechmann.]

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

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

Die Natur der chemischen Processe, welche sich bei der Assimilation des Stickstoffs im Organismus der Pflanze abspielen, ist noch gänzlich unaufgeklärt. Freilich kann kein Zweifel darüber herrschen, dass der Stickstoff in die Pflanze in Form von Ammoniak und Salpetersäure eintritt, jedoch fehlen über Art und Weise, wonach die letztere am Aufbau der stickstoffhaltigen Pflanzenstoffe, namentlich der Alkaloïde und Eiweisssubstanzen theilnehmen, fast alle Anhaltspunkte.

Das Studium der Alkaloïde hat, wie zuerst von Königs[1]) betont wurde, dazu geführt, dieselben als Derivate des Pyridins aufzufassen. Wenn auch die künstliche Darstellung eines Alkaloïdes noch nicht gelungen ist, so kennen wir doch schon zahlreiche Methoden, welche auf dem Wege der Synthese zu Verbindungen führen, die ebenfalls als Pyridinabkömmlinge gelten müssen und in den mannichfachsten Beziehungen zu den natürlichen Alkaloïden stehen. Unter der Voraussetzung, dass die Bildung der Pyridinverbindungen in der Pflanze ebenfalls auf synthetischem Wege erfolge, kann man sich die Aufgabe stellen, die Natur derjenigen Reaktionen zu erforschen, welche bei dem natürlichen Aufbau dieser Substanzen stattfinden.

Macht man die Annahme, der zur Entstehung der Alkaloïde erforderliche Stickstoff werde dazu in Form von Ammoniak und Amidoverbindungen geliefert, so werden auch stickstofffreie, organische Körper bei der Bildung derselben mitwirken müssen. Der Verlauf solcher Processe kann aber erst dann aufgeklärt werden, wenn wir Substanzen kennen, welche bei gewöhnlichen Druck- und Temperaturverhältnissen sich mit den genannten Stickstoffverbindungen zu Pyridinabkömmlingen vereinigen. Solche Substanzen sind, wie auch V. Meyer und E. Schulze[2]) bei einer ähnlichen Betrachtung hervorgehoben haben, bis jetzt unbekannt geblieben. Dagegen liegt in der Cumalinsäure, $C_5H_3O_2 . CO_2H$, nun ein Körper vor, welcher in Form seiner Aether den oben gestellten Bedingungen entspricht.

Vor einiger Zeit hat der Eine von uns nachgewiesen[3]), dass die Aepfelsäure unter der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure

*) Siehe Seite 2380.

[1]) Studien über die Alkaloïde, 1880.

[2]) Diese Berichte XVII, 1554.

[3]) Diese Berichte XVII, 936.

in Ameisensäure und den Halbaldehyd der Malonsäure gespalten wird, welcher im status nascendi sich weiter zu Cumalinsäure condensirt, indem je 2 Moleküle unter Verlust von 2 Molekülen Wasser zusammentreten im Sinne folgender Gleichungen:

$$\begin{array}{l} CH(OH)CO_2H \\ \vdots \\ CH_2 \cdots CO_2 \end{array} = CH_2O_2 + \begin{array}{l} CHO \\ \vdots \\ CH_2 \cdots CO_2H \end{array}$$

$$2 \begin{array}{l} CHO \\ \vdots \\ CH_2 \cdots CO_2H \end{array} = 2\,H_2O + C_5H_3O_2 \cdots CO_2H.$$

Die Cumalinsäure nimmt unter der Einwirkung von wässerigem Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur fast momentan die Elemente des Ammoniaks auf und geht unter Austritt von Wasser in eine Oxynicotinsäure über nach der Gleichung:

$$C_5H_3O_2 \cdots CO_2H + NH_3 = H_2O + C_5H_3N < \begin{matrix} CO_2H \\ OH \end{matrix}.$$

Primäre Amine, sowie Amidosäuren äussern gegen die Cumalinsäure ein ähnliches Verhalten, indem sie sich damit zu Oxypyridincarbonsäure vereinigen, welche, wie später gezeigt werden soll, im Phenolhydroxyl substituirt sind.

Die auf dem eben geschilderten Wege leicht ausführbare Umwandlung der Aepfelsäure in Abkömmlinge der Nicotinsäure, welche bekanntlich in nahen Beziehungen zu zahlreichen Alkaloïden steht, gewinnt ein erhöhtes Interesse durch die Wahrscheinlichkeit, dass im Organismus der Pflanze ähnliche Vorgänge stattfinden.

In gewissen Papaveraceen ist das Vorkommen zweier complicirter Säuren, der Chelidonsäure und der Mekonsäure nachgewiesen worden. Obwohl die Frage nach der Constitution dieser Verbindungen noch nicht gelöst ist, wurden in neuerer Zeit doch wesentliche Aufschlüsse über die Natur derselben gewonnen. Die Chelidonsäure wurde von Probst in Chelidonium majus aufgefunden, ihre nähere Untersuchung verdankt man hauptsächlich den Arbeiten von Lerch[1]), Lietzenmayer[2]) und Lieben und Haitinger[3]). Die Mekonsäure, die in den unreifen Samenkapseln des Mohnes vorkommt, wurde von Sertürner entdeckt, und es ist vor Allem das Verdienst Ost's[4]), unsere Kenntnisse über diese Säure und ihre Derivate bereichert zu haben.

---

[1]) Ann. Chem. 57, 273. Wiener Monatshefte 5, 367.
[2]) Inauguraldiss. Erlangen 1878.
[3]) Wiener Monatshefte 5, 338.
[4]) Journ. f. pract. Chem. 19, 177; 27, 257; 29, 57.

Bei einem Vergleiche der eben genannten Pflanzensäuren mit der Cumalinsäure zeigt es sich, dass diese Verbindungen Analogieen besitzen, welche theils in ihrer Zusammensetzung, theils in ihren Eigenschaften deutlich hervortreten.

Wie die Chelidonsäure und die Säuren der Mekonsäuregruppe lässt sich auch die Cumalinsäure als Derivat eines Atomcomplexes von der empirischen Zusammensetzung $C_5H_4O_2$, welcher indessen nicht in allen Fällen gleich constituirt zu sein scheint, betrachten, wie aus folgender Uebersicht hervorgeht:

$C_5H_2O_2 . (CO_2H)_2$	$C_5HO_2 <\begin{matrix}(CO_2H)_2\\OH\end{matrix}$	$C_5H_3O_2 . CO_2H$
Chelidonsäure	Mekonsäure	Cumalinsäure
—	$C_5H_2O_2 <\begin{matrix}CO_2H\\OH\end{matrix}$	—
	Komensäure	
—	$C_5H_3O_2 - CO_2H$	—
	Komansäure	
	u. s. w.	

Gegen Basen zeigen Chelidon- und Mekonsäure bekanntlich das charakteristische Verhalten, zwei Reihen von Salzen bilden zu können, von welchen die Salze der einen Reihe farblos, jene der anderen gelb gefärbt sind; diese Fähigkeit besitzt auch die Cumalinsäure.

Beim Kochen mit Alkalien oder alkalischen Erden erleiden die Chelidonsäure und die von den Verbindungen der Mekonsäuregruppe in dieser Hinsicht genauer untersuchte Komansäure eine Spaltung, bei welcher das Auftreten von Aceton nachgewiesen worden ist. Die Cumalinsäure zerfällt unter denselben Bedingungen unter Bildung eines aldehydartigen Körpers, der wahrscheinlich identisch mit Crotonaldehyd ist.

Endlich zeigen die genannten Säuren in ihrem eigenthümlichen Verhalten gegen Ammoniak die grösste Aehnlichkeit, indem sie durch dieses Reagens in Oxypyridincarbonsäuren übergeführt werden; so vereinigt sich z. B. die Chelidonsäure mit Ammoniak zu Oxypyridincarbonsäure im Sinne der Gleichung:

$$C_5H_2O_2(CO_2H)_2 + NH_3 = H_2O + C_5H_2N <\begin{matrix}(CO_2H)_2\\OH\end{matrix},$$

eine Reaktion, welche der Umwandlung der Cumalinsäure in Oxypyridinmonocarbonsäure vollkommen entspricht:

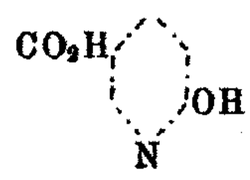
$$C_5H_3O_2(CO_2H) + NH_3 = H_2O + C_5H_3N <\begin{matrix}CO_2H\\OH\end{matrix},$$

wobei indessen hervorzuheben ist, dass die Cumalinsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur, die übrigen Säuren dagegen erst in der Hitze oder unter Druck reagiren.

Bedenkt man nun, dass in den Chelidon- und Mekonsäure führenden Pflanzen diese Verbindungen stets in Begleitung von Aepfelsäure, Citronensäure und ähnlichen einfachen Pflanzensäuren einerseits, von Alkaloïden andererseits vorkommen; bedenkt man ferner die zahlreichen, eben hervorgehobenen Analogien von Chelidon- und Mekonsäure mit der Cumalinsäure, sowie endlich die Leichtigkeit, womit die letztere einerseits aus Aepfelsäure entsteht, andererseits in Pyridinderivate übergeht — so wird es wahrscheinlich, dass die angeführten, in denselben Pflanzensäften vorkommenden Substanzen in einer ähnlichen genetischen Beziehung zu einander stehen, wie Aepfelsäure, Cumalinsäure und die daraus darstellbaren Pyridinverbindungen. In diesem Sinne können die geschilderten und ähnliche Reaktionen auch als experimentelles Material dienen zur Aufklärung des natürlichen Bildungsprocesses der Alkaloïde.

Die Untersuchung der durch Einwirkung von Ammoniak und Amidoverbindungen auf Cumalinsäure entstehenden Produkte hat sowohl zur Aufklärung ihrer Constitution als zu einem Einblick in den Mechanismus ihrer Bildungsweise geführt. Indessen ist, wie schon hervorgehoben wurde, die Cumalinsäure selbst wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit zur Ausführung dieser Reaktionen wenig geeignet, dieselben verlaufen aber bei Anwendung ihres in der früheren Mittheilung schon beschriebenen Methyläthers in der geschilderten Weise und nahezu quantitativ.

Ammoniak und Cumalinsäure in Form eines ihrer Aether vereinigen sich im Sinne der schon oben angeführten Gleichungen zu einer Oxypyridincarbonsäure, von welcher bewiesen werden wird, dass ihr die Constitutionsformel



zukommt. Sie ist demnach als 1-4-Oxypyridincarbonsäure oder 1-4-Oxynicotinsäure zu bezeichnen. Unterwirft man die Cumalinsäure der Einwirkung primärer Basen, so entstehen die sauren Aether jener Säure, während secundäre Basen nicht in diesem Sinne reagiren.

Von den bekannten Oxypyridinmonocarbonsäuren ist diejenige, welche Königs und Geigy[1]) aus Oxychinolinsäure durch Kohlensäureabspaltung dargestellt haben, mit der 1-4-Oxynicotinsäure identisch. Königs und Körner[2]) haben nachgewiesen, dass beim

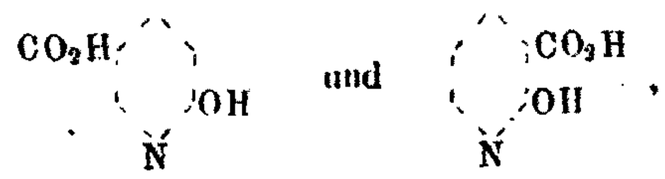
[1]) Diese Berichte XVII, 589.
[2]) Diese Berichte XVI, 2152.

Schmelzen der Cinchoninsäure mit Kali ein Hydroxyl in die Py-1-Stellung, d. h. an das dem Stickstoff benachbarte Kohlenstoffatom des Pyridinringes tritt, und Königs und Geigy haben daraus den Schluss gezogen, dass in der nach einer ganz analogen Reaktion aus Chinolinsäure entstehenden Oxychinolinsäure und damit auch in der sich davon ableitenden Oxypyridinmonocarbonsäure die Hydroxylgruppe ebenfalls die 1-Stellung annimmt.

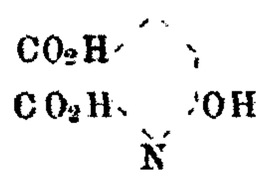
Diese Auffassung ist durch unsere Untersuchung bestätigt worden.

Nach Friedländer und Ostermaier[1]) besitzt das Chloratom des Py-1-Chlorchinolins, welches durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Carbostyril entsteht, eine für die 1-Stellung charakteristische Reaktionsfähigkeit, indem es sich mit Leichtigkeit gegen HO, H, C_2H_5O u. s. w. austauschen lässt. Da nun die Oxypyridincarbonsäure in eine Chlorpyridincarbonsäure verwandelt werden kann, deren Chloratom durch dieselbe Beweglichkeit wie im Py-1-Chlorchinolin ausgezeichnet ist, so muss demselben in der gechlorten Säure und damit auch dem Hydroxyl in der Oxypyridincarbonsäure ebenfalls die 1-Stellung zukommen.

Nachdem endlich die durch Elimination des Chlors aus Chlorpyridincarbonsäure entstehende Pyridincarbonsäure sich als identisch mit Nicotinsäure, für welche jetzt die 2-Stellung des Carboxyls sicher ist, erwiesen hat, bleibt für die Oxynicotinsäure nur noch die Wahl zwischen den beiden Formeln



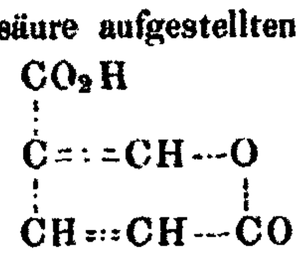
von welchen die erstere sich dadurch als die richtige erweist, dass sie allein die Entstehung der genannten Säure aus Oxychinolinsäure



zulässt.

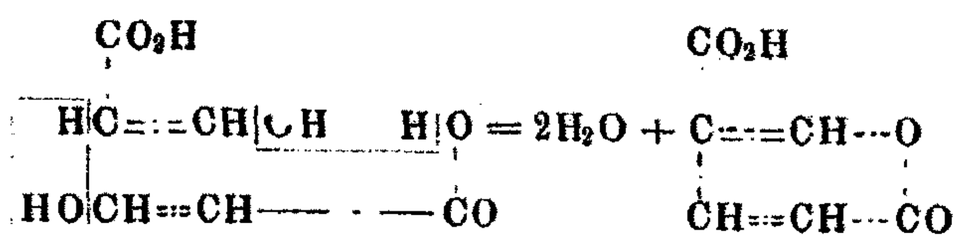
In welcher Weise verläuft nun endlich die Umwandlung der Cumalinsäure in 1-4-Oxynicotinsäure?

Obwohl die Richtigkeit der in einer früheren Mittheilung für die Constitution der Cumalinsäure aufgestellten Formel



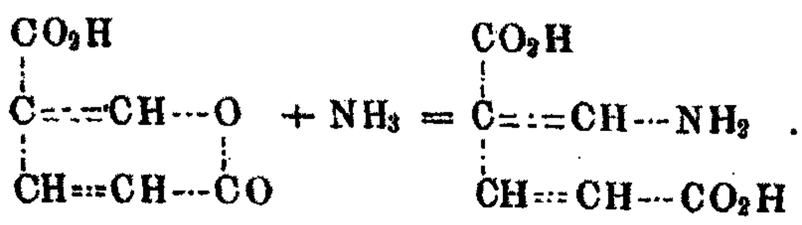
[1]) Diese Berichte XV, 332.

noch nicht experimentell bewiesen worden ist, steht der vorläufigen Annahme derselben doch nichts im Wege, weil sie mit keiner der bis jetzt über diese Säure gemachten Erfahrungen in Widerspruch steht. Die Entstehung einer solchen Verbindung aus dem Halbaldehyd der Malonsäure $CH_2{<}^{CHO}_{CO_2H}$ kann in der Art gedacht werden, dass der Aldehyd unter abwechselnder Anlagerung und Abspaltung von Wasser zuerst in einen Körper von der Zusammensetzung $CH{<}^{CHOH}_{CO_2H}$ übergeht, von welchem hierauf je zwei Moleküle sich in folgender Weise condensiren:

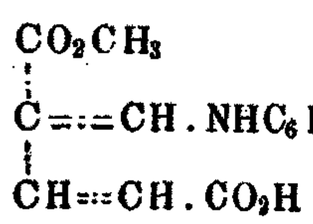


Die Bildung der Oxynicotinsäure aus Cumalinsäure erfolgt in zwei Phasen.

In der 1. Phase addiren sich die Elemente des Ammoniaks an die Cumalinsaure, wodurch dieselbe unter Sprengung des Lactonringes in eine Amidosäure, die Cumalaminsäure, übergeführt wird nach der Gleichung:

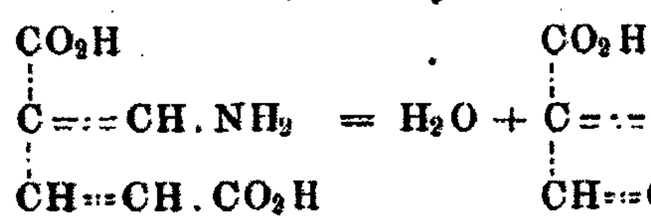


Ogleich diese Verbindung wegen ihrer Unbeständigkeit nicht isolirt werden konnte, so darf über ihr Auftreten doch kein Zweifel herrschen, nachdem es gelungen ist, die Cumalanilidsäure oder eigentlich deren sauren Methyläther, ein ganz analoges bei der Anwendung von Anilin entstehendes Zwischenprodukt von der Zusammensetzung:

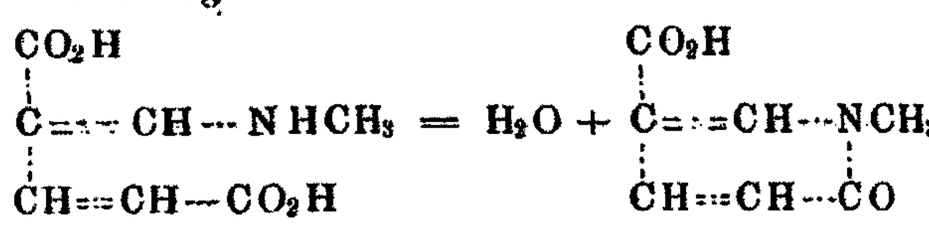


darzustellen und zu analysiren.

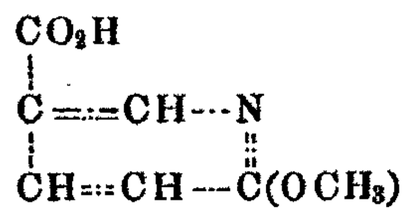
In der 2. Phase der Reaktion liefert die Cumalaminsäure unter Wasseraustritt ihr Lactim, die Oxynicotinsäure:



Bei der Einwirkung primärer Basen auf Cumalinsäure sollte man annehmen, dass die z. B. mit Methylamin in der ersten Reaktionsphase entstehende Cumalmethaminsäure durch Austritt von Wasser nach dem Vorbild des Pseudoisatins in ihr Lactam übergeht nach der Gleichung:



Das bei dieser Reaktion entstehende Produkt hat sich aber als identisch mit dem durch Methylirung der Oxynicotinsäure entstehenden sauren Methyläther dieser Säure



erwiesen, eine Thatsache, zu deren Erklärung man zu der Annahme einer Wanderung der Methylgruppe vom Stickstoff zum Sauerstoff der benachbarten Ketongruppe genöthigt ist. Ein weiteres Interesse gewinnt diese Umlagerung in Folge der ganz analogen Beobachtungen, welche Lieben und Haitinger[1]) bei der Chelidonsäure, resp. den sich davon ableitenden Pyridinderivaten gemacht haben, so dass sich die zwischen Chelidon- und Cumalinsäure zu ziehende Parallele auch auf diese Erscheinungen ausdehnen lässt.

Oxynicotinsäure, $C_5H_3N<^{OH\ (1)}_{CO_2H\ (4)}$.

Die Bildung dieser Säure und ihrer Aether findet immer statt, wenn Ammoniak oder kohlensaures Ammoniak in wässeriger Lösung mit Cumalinsäure oder deren Aether in Berührung kommen. Während aber bei Anwendung der freien Cumalinsäure wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit in alkalischer Lösung nur Spuren eines stickstoff-

[1]) Diese Berichte XVII, 1507.

haltigen Körpers entstehen, erzielt man mittelst der Cumalinsäureäther eine reichliche Ausbeute. Lässt man z. B. den Methyläther auf verdünntes Ammoniak einwirken und entfernt hierauf den Ueberschuss des letzteren durch Wegkochen oder Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur, so erhält man farblose Nadeln, in welchen der Methyläther der Oxynicotinsäure vorliegt. Dieser Vorgang wird durch dieselben Gleichungen ausgedrückt, die oben für die Bildung der Säure selbst aufgestellt wurden.

Handelt es sich um die Darstellung der Oxynicotinsäure, so verfährt man am besten in folgender Weise: 1 Theil feinzerriebener Cumalinsäuremethyläther wird allmählich in kalt gehaltenes, 15proc. Ammoniak eingetragen und nach erfolgter Lösung mit 6 Theilen Natronlauge (1 : 5) ungefähr 5 Minuten lang gekocht. Durch Zusatz von concentrirter Salzsäure zu der erkalteten Flüssigkeit scheidet sich die Oxynicotinsäure in Form eines schweren, farblosen Krystallpulvers ab, welches zur Reinigung aus 50proc. Essigsäure umkrystallisirt wird. Für die Analyse nochmals aus kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, bildet die Verbindung farblose Nadeln.

Ber. für $C_6H_5NO_2$		Gefunden
C	51.8	51.5 pCt.
H	3.6	3.9 »
N	10.1	9.5 »

Die Säure schmilzt bei 303° unter Bräunung und Gasentwicklung, sublimirt aber bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt. Sie ist selbst in kochendem Wasser schwer löslich, fast unlöslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, während sie leichter von sauren Lösungsmitteln aufgenommen wird. Sie besitzt keine basischen Eigenschaften und lässt sich aus concentrirter Salzsäure unverändert umkrystallisiren. Ihre wässerige Lösung giebt mit Metallsalzen in der Kälte keine Niederschläge, mit essigsaurem Kupfer scheidet sich beim Kochen ein blassgrünes Kupfersalz ab. Die Alkalisalze krystallisiren gut, das Bleisalz bildet weisse, krystallwasserhaltige Nadeln. Eisenchlorid giebt keine charakteristische Reaktion.

Beim Erhitzen mit Zinkstaub entsteht reichlich Pyridin. Bei einer über ihren Schmelzpunkt liegenden Temperatur wird die Säure in Kohlensäure und 1-Oxypyridin gespalten, was auch durch Einwirkung von Salzsäure bei 200° oder Destillation des Silbersalzes bewirkt werden kann. Das Oxypyridin giebt mit Eisenchlorid eine gelbrothe Färbung, mit Bromwasser ein in Nadeln krystallisirendes Bromderivat, das bei 206° schmilzt.

Alle diese Thatsachen bestätigen die Identität der 1-4-Oxynicotinsäure mit der Oxypyridincarbonsäure von Königs und Geigy.

Chlornicotinsäure, $C_5H_3N \begin{cases} Cl & (1) \\ CO_2H & (4) \end{cases}$

Wenn die Oxynicotinsäure mit Phosphoroxychlorid benetzt und unter Erwärmen auf 120—130° allmählig mit 3 Molekülen Chlorphosphor zusammengebracht wird, so geht sie unter lebhafter Reaktion in Lösung. Trägt man hierauf das Reaktionsprodukt in nicht zu wenig Eiswasser ein, so scheidet sich die gechlorte Säure als voluminöse Krystallmasse ab, welche durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt wird. Die Ausbeute ist theoretisch.

Ber. für $C_6H_4NClO_2$		Gefunden
C	45.7	46.1 pCt.
H	2.6	2.8 »
N	8.8	8.7 »
Cl	22.5	22.1 »

Die Säure sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen und schmilzt bei 199° unter Zersetzung. Sie ist in Wasser viel leichter löslich als die Oxysäure und krystallisirt daraus in glänzenden Blättchen; sie ist ferner leicht löslich in Aether, Alkohol, Eisessig, schwer in Chloroform und Benzol. Von concentrirter Salzsäure wird sie leicht aufgenommen, durch Verdünnen mit Wasser aber wieder unverändert abgeschieden. Die wässerige Lösung giebt mit Kupferacetat, besonders in der Hitze, einen blassgrünen Niederschlag. Durch Kochen mit alkoholischem Kali, sowie durch Reduktionsmittel entstehen chlorfreie Substanzen.

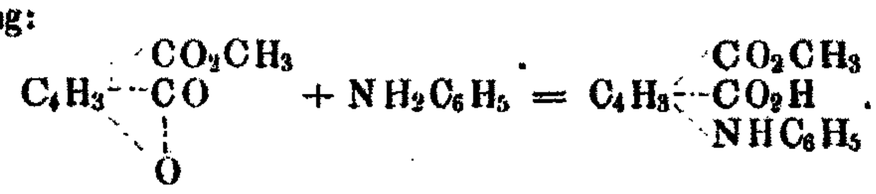
Nicotinsäure, $C_5H_4N—CO_2H$ (4).

Zur Umwandlung der Chlornicotinsäure in Nicotinsäure bedient man sich am besten der Einwirkung von Zinn und Salzsäure. Man erwärmt so lange auf dem Wasserbad, bis eine Probe auf Zusatz von Wasser klar bleibt, was bei Anwendung von 5 g nach 15—20 Minuten der Fall ist. Hierauf verjagt man die überschüssige Salzsäure, nimmt den Rückstand in Wasser auf, entfernt das Zinn mit Schwefelwasserstoff und kocht, nachdem man mit Soda schwach alkalisch gemacht hat, mit essigsaurem Kupfer. Man erhält so nicotinsaures Kupfer als blaugrünlichen Niederschlag, der nach dem Auswaschen in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Aus dem Filtrat krystallisiren nach dem Eindampfen feine Nädelchen, welche bei 229° schmelzen und sich in allen Reaktionen als identisch mit Nicotinsäure erweisen.

Cumalanilidsäure-monomethyläther, $C_4H_3 \begin{cases} CO_2CH_3 \\ CO_2H \\ NHC_6H_5 \end{cases}$.

Diese wohlcharakterisirte Substanz kann als Typus der Verbindungen gelten, welche durch Anlagerung von primären Basen an die

Aether der Cumalinsäure entstehen. Ihre Bildung erfolgt nach der Gleichung:



Die Basen der Fettreihe, wie Methylamin, Aethylamin, Glycocoll führen auf diesem Wege zu farblosen, die Amidokörper der aromatischen Reihe dagegen, z. B. Anilin, Toluidin, Phenylhydrazin, Amidobenzoësäure, Amidochinolin zu gelb gefärbten Additionsprodukten.

Zur Darstellung der neuen Verbindung kann man Cumalinsäuremethyläther in alkoholischer oder verdünnter, essigsaurer Lösung mit Anilin zusammenbringen. Bei richtig gewählter Concentration erstarrt nach einigen Augenblicken die ganze Flüssigkeit unter bedeutender Wärmeentwicklung zu einem Brei gelber Krystalle, welche durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol analysenrein in Form citronengelber Nadeln erhalten werden.

Ber. für $C_{13}H_{13}NO_4$		Gefunden	
C	63.16	63.1	62.9 pCt.
H	5.3	5.6	5.8 »
N	5.7	5.75	5.8 »

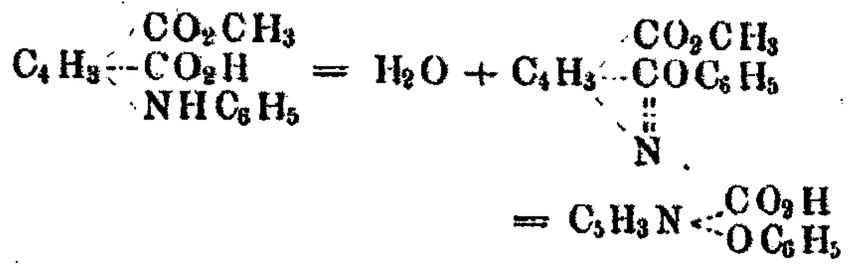
Die Substanz schmilzt bei 140° unter lebhaften Aufschäumen. Sie ist leicht löslich in heissem Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Aether, unlöslich in Wasser. Sie zeigt die Eigenschaften einer Säure und löst sich in kalten, kohlensauren Alkalien mit gelber Farbe auf, Säuren fällen sie unverändert wieder aus; basische Eigenschaften besitzt sie nicht.

Charakteristisch für diese Verbindung ist die Leichtigkeit, mit der sie sich verändert. Beim Kochen mit Alkohol geht sie in einen farblosen, prächtig krystallisirenden Körper über, der in Alkalien unlöslich ist. Ebenso erleidet sie durch die Einwirkung von Wasser, Säuren oder Alkalien Zersetzung; beim Erwärmen mit concentrirtem Ammoniak, kohlensaurem oder essigsaurem Natron trübt sich die anfangs klare Lösung plötzlich unter Abscheidung farbloser Oeltropfen. Von diesen Veränderungen ist bis jetzt nur die durch die Einwirkung von Natronlauge hervorgerufene Bildung des sauren Phenyläthers der Oxynicotinsäure studirt worden.

Phenoxynicotinsäure, $C_5H_3N\left<\begin{matrix}OC_6H_5 & (1)\\ CO_2H & (4)\end{matrix}\right.$.

Diese Säure entsteht aus dem eben beschriebenen Amidoäther, wenn man denselben mit mässig concentrirter Natronlauge kocht, bis nach wenigen Minuten eine Probe auf Zusatz von Säure eine weisse Fällung giebt. Der auf gleichzeitiger Wasserabspaltung, Wanderung

des Phenyls vom Stickstoff an den Sauerstoff und Verseifung der Aethergruppe beruhende Vorgang erfolgt im Sinne der Gleichung:



$$C_4H_3\begin{cases}CO_2CH_3\\CO_2H\\NHC_6H_5\end{cases} = H_2O + C_4H_3\begin{cases}CO_2CH_3\\COC_6H_5\\N\end{cases}$$

$$= C_5H_3N\begin{cases}CO_2H\\OC_6H_5\end{cases} + CH_4O.$$

Dass der Säure in der That diese Constitution zukommt, folgt aus der analogen, bereits geschilderten Bildungsweise der Methoxynicotinsäure.

Die nach vollendeter Umsetzung aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure abgeschiedene Verbindung bildet nach dem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser glänzende, weisse Nadeln, die bei 275—280° schmelzen.

	Ber. für $C_{12}H_9NO_3$	Gefunden
C	67.0	67.0 pCt.
H	4.2	4.6 »
N	6.5	6.4 »

Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt die Substanz in Form charakteristischer, voluminöser Nadeln, die wie Baumwolle aussehen. Löslich in heissem Wasser, Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Aether, Chloroform, Benzol; aus ihrer Lösung in concentrirter Salzsäure wird sie durch Wasser unverändert wieder ausgefällt. Kocht man die wässere Lösung mit Kupferacetat, so bildet sich ein schwerlöslicher Niederschlag. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200° entsteht unter Kohlensäureabspaltung ein aus Aether schön krystallisirender, in Alkalien unlöslicher Körper, in welchem der Phenyläther des 1-Oxypyridins, eine Verbindung, die demnach ebenso beständig wie der Phenyläther $(C_6H_5)_2O$ wäre, vorzuliegen scheint.

Methoxynicotinsäure $C_5H_3N\begin{cases}OCH_3\ (1)\\CO_2H\ (4)\end{cases}$.

Diese Substanz kann, wie schon erwähnt, sowohl durch Methylirung der Oxynicotinsäure als durch Condensation von Methylamin mit Cumalinsäure gewonnen werden.

Zur Darstellung aus der Oxysäure wurden 3 g derselben mit zwei Molekülen Kalihydrat zur Trockene eingedampft und die feingeriebene Salzmasse mit Methylalkohol und Jodmethyl drei Stunden auf 100—110° erhitzt. Nach dem Oeffnen des Rohres wurde Holzgeist und überschüssiges Jodid weggekocht, schwach angesäuert und zweimal aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

Zur synthetischen Gewinnung der Verbindung wurde Cumalinsäuremethyläther unter Abkühlung in 4 Th. 15 procentige Methylaminlösung eingetragen und dann sogleich bis zur gänzlichen Verseifung mit 5 Th. Natronlauge (1 : 5) gekocht. Nach dem Erkalten wurde vorsichtig angesäuert und zweimal aus Wasser umkrystallisirt. Der hier stattfindende Vorgang entspricht ganz und gar der Bildung der Phenoxynicotinsäure; der als fassbares Zwischenprodukt auftretende Cumalmethaminsäuremonomethyläther scheidet sich bei sehr vorsichtigem Verdunsten der durch Eintragen des Cumalinsäureäthers in Methylamin erhaltenen Lösung in Form farbloser, leicht löslicher Krystallnadeln ab.

Nach beiden Methoden erhält man die Methoxynicotinsäure in sehr charakteristischen, flachen, atlasglänzenden Nadeln, die ein Molekül Krystallwasser enthalten. Sie verlieren dasselbe sowohl im Vacuum als bei 100° und werden dabei undurchsichtig.

Ber. für $C_7H_7NO_3 + H_2O$		Gefunden
H_2O	10.5	10.5 pCt.

Die entwässerte Substanz gab folgende Zahlen, von denen sich die unter I. auf aus Oxysäure, die unter II. auf synthetisch dargestelltes Material beziehen:

Ber. für $C_7H_7NO_3$		Gefunden I.	Gefunden II.
C	54.9	54.8	55.3 pCt.
H	4.6	4.5	4.6 »
N	9.1	9.6	— »

Schmelzpunkt 237—238°. Die Säure ist in kaltem Wasser fast unlöslich, von kochendem wird sie so reichlich aufgenommen, dass eine heiss gesättigte Lösung nach dem Erkalten in der Regel zu einem dicken Krystallbrei erstarrt. Ferner ist sie löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, unlöslich in Chloroform und Benzol. Basische Eigenschaften besitzt sie kaum.

Die Untersuchung wird fortgesetzt und auf andere Fettsäuren ausgedehnt.

524. H. von Pechmann: Ueber die Cumalinsäure. Synthese von Pyridinderivaten. III.

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

(Eingegangen am 25. October*); mitgeth. in der Sitzung von Hrn. Pinner.)

In der vorstehenden Mittheilung wurde gezeigt, dass die Cumalinsäure in Form ihrer Aether durch die Einwirkung von Ammoniak mit Leichtigkeit in 1-4-Oxynicotinsäure,

$$C_5H_3O_2 . CO_2H + NH_3 = H_2O + C_5H_3N{<}^{OH}_{CO_2H},$$

durch die Einwirkung von primären Basen aber in die sauren Aether dieser Verbindung,

$$C_5H_3O_2 . CO_2H + NH_2 . CH_3 = H_2O + C_5H_3N{<}^{OCH_3}_{CO_2H},$$

verwandelt werden kann. Es wurde ferner nachgewiesen, dass bei diesen Reaktionen die intermediäre Bildung von in einzelnen Fällen leicht fassbaren Additionsprodukten stattfindet, welche als die Derivate einer zweibasischen Amidosäure, der Cumalaminsäure,

$$C_4H_3{<}^{(CO_2H)_2}_{NH_2},$$

aufgefasst werden müssen und durch Wasserabspaltung glatt in Oxypyridincarbonsäuren übergehen.

In viel höherem Grade als die Aether der Cumalinsäure besitzen die Aether der Bromcumalinsäure, $C_5H_2BrO_2 . CO_2H$, welche leicht durch Einwirkung von Brom auf die Cumalinsäure gewonnen werden kann, die Neigung, sich mit Ammoniak und primären Basen zu Pyridinderivaten zu verbinden, indem dieselben direkt, ohne dass das Auftreten von Zwischenprodukten beobachtet wurde, in die Aether einer Bromoxypyridincarbonsäure übergehen im Sinne der Gleichung:

$$C_5H_2BrO_2 . CO_2CH_3 + NH_3 = C_5H_2NBr{<}^{OH}_{CO_2CH_3} + H_2O .$$

Die Stellung des Bromatoms in dieser Säure, welche als Brom-1-4-Oxynicotinsäure angesprochen werden muss, ist unbekannt.

Bromcumalinsäure, $C_5H_2BrO_2 . CO_2H$.

Zur Darstellung dieser Säure erwärmt man eine mit etwas Jod versetzte Mischung von 10 Theilen fein gepulverter Cumalinsäure, 30 Theilen Eisessig und 12 Theilen Brom auf dem Wasserbade bis nach plötzlich eintretender, reichlicher Bromwasserstoffentwicklung das

*) Siehe Seite 2380.

Brom verschwindet, was in der Regel nach 10—15 Minuten der Fall ist. Aus dem Reaktionsprodukt scheidet sich nach längerem Stehen die neue Verbindung in harten Krystallkrusten ab, welche abgesaugt, mit Eisessig abgespült und auf einer Thonplatte getrocknet werden. Die Substanz ist schon in diesem Zustande für die weitere Verwendung tauglich. Zur vollständigen Reinigung krystallisirt man zuerst aus Aether, dann in nicht zu grossen Quantitäten sehr vorsichtig aus 80—90° heissem Wasser um, und erhält auf diese Weise farblose, glänzende Nadeln vom Habitus der Benzoësäure.

	Ber. für $C_6H_3BrO_4$	Gefunden
C	32.9	33.05 pCt.
H	1.4	1.4 »
Br	36.5	36.4 »

Schmelzpunkt 176°. Die Säure ist in kleinen Portionen fast unzersetzt destillirbar. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Chloroform, schwerer in Benzol, unlöslich in Ligroïn. In kaltem Wasser ist sie nahezu unlöslich, ziemlich leicht in heissem; die wässerige Lösung zersetzt sich beim Kochen unter lebhafter Kohlensäureentwicklung und Bildung einer mit Wasserdämpfen flüchtigen Verbindung von äusserst stechendem Geruch. Gegen Alkalien verhält sie sich wie die Cumalinsäure, indem sie dadurch in eine andere, gelbe Salze bildende Säure umgewandelt wird; beim Kochen liefert sie ein noch nicht weiter untersuchtes Zersetzungsprodukt. Durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in die ätherische oder alkoholische Lösung der Säure fällt ein farbloses, krystallinisches Salz aus, welches in wässeriger Lösung mit salpetersaurem Silber, essigsaurem Blei und salpetersaurem Quecksilberoxydul krystallinische Niederschläge giebt; bei fortgesetzter Einwirkung von Ammoniak wird es verharzt. Gegen concentrirte Schwefelsäure ist die Säure sehr beständig. Der Austausch des Broms gegen andere Atomgruppen ist nicht gelungen.

Bromcumalinsäuremethyläther, $C_5H_3BrO_2 . CO_2CH_3$.

Sättigt man eine Lösung der gebromten Säure in der doppelten Menge Holzgeist in der Hitze mit Salzsäuregas, so scheidet sich der gebildete Aether nach einiger Zeit in farblosen Krystallen ab. Durch Umkrystallisiren aus Holzgeist entstehen derbe, prismatische Nadeln, welche bei 134° schmelzen und unzersetzt destilliren.

	Ber. für $C_6H_7BrO_4$	Gefunden
C	36.1	36.1 pCt.
H	2.2	2.3 »
Br	34.3	34.1 »

Der Aether ist nicht in Wasser, schwer in Aether, leichter in Alkohol und Benzol löslich. In Alkalien und kohlensauren Alkalien

unlöslich, geht er bei längerer Berührung damit in Lösung unter Bildung einer neuen Säure, deren Salze gelb gefärbt sind.

Bromoxynicotinsäuremethyläther, $C_5H_2NBr<^{OH\ (1)}_{CO_2CH_3\ (4)}$.

Trägt man den fein gepulverten Aether der Bromcumalinsäure allmählich in 2 Theile concentrirten Ammoniaks ein, so entsteht eine schwach gefärbte Lösung, aus welcher sich nach einiger Zeit obige Verbindung in Form einer aus farblosen Nadeln bestehenden, compakten Krystallmasse abscheidet. Ein kleiner Theil dieses Aethers wird durch überschüssiges Ammoniak weiter verseift und kann durch Säuren aus der Mutterlauge abgeschieden werden. Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol bildet er asbestartig glänzende, biegsame Nadeln, welche bei 221—222° schmelzen.

	Berechnet für $C_7H_6NBrO_3$	Gefunden I.	II.	
C	36.2	36.2	—	pCt.
H	2.6	2.5	—	»
N	6.0	6.2	6.5	»
Br	34.5	34.1	—	»

Der Aether ist unlöslich in kalten Lösungsmitteln, in der Hitze wird er von Wasser, Alkohol und Eisessig aufgenommen. Während ihm basische Eigenschaften abgehen, verhält er sich wie ein Phenol, indem er aus alkalischer Lösung durch Kohlensäure wieder ausgefällt, aus der Lösung in Ammoniak schon beim Kochen unverändert abgeschieden wird. Das Brom kann durch alkoholisches Kali nicht entfernt werden.

Bromoxynicotinsäure, $C_5H_2NBr<^{OH\ (1)}_{CO_2H\ (4)}$.

Versetzt man eine alkalische Lösung des eben beschriebenen Aethers mit starker Natronlauge, so trübt sich die Flüssigkeit durch Ausscheidung eines basischen Salzes, welches nach einiger Zeit freiwillig wieder in Lösung geht; durch Ansäuern fällt die gebromte Säure in Form feiner Nädelchen aus. Schneller gelingt die Verseifung durch Kochen mit Natronlauge.

Die Säure ist dimorph. Aus ihrer Lösung in heissem Wasser krystallisirt sie bei schnellem Abkühlen in langen, dünnen Nadeln, die beim Kochen mit einer zu ihrer Lösung ungenügenden Menge Wasser in stark lichtbrechende, rhombische Täfelchen übergehen; in dieser Form gewinnt man die Verbindung auch bei langsamem Erkalten ihrer wässerigen Lösung.

Ber. für $C_6H_4NBrO_3$		Gefunden
C	33.0	33.4 pCt.
H	1.8	2.3 »
N	6.5	6.2 »
Br	36.7	36.8 »

Schmelzpunkt 296°. Die Säure ist selbst in kochendem Wasser schwer löslich, fast unlöslich in Aether, Alkohol, Eisessig. Ihre wässerige Lösung giebt beim Kochen mit Kupferacetat einen grünlichen Niederschlag.

Bromphenoxynicotinsäuremethyläther,

$$C_5H_2NBr\left<\begin{matrix}OC_6H_5 & (1)\\ CO_2CH_3 & (4)\end{matrix}\right.$$

Versetzt man nach einer früheren Mittheilung Cumalinsäuremethyläther in alkoholischer Lösung mit Anilin, so scheiden sich nach einigen Augenblicken reichliche Mengen gelber Nadeln ab, welche durch Addition von Anilin an den Cumalinsäureäther entstanden sind. Dieselben sind als der saure Aether der Cumalanilidsäure zu betrachten und gehen durch Austritt von Wasser und gleichzeitiger Verseifung in Phenoxynicotinsäure über. Die Einwirkung von Anilin auf Bromcumalinsäureäther verläuft unter denselben äusseren Erscheinungen, in dem nach kurzer Zeit in farblosen Nadeln ausfallenden Körper liegt aber nicht eine dem oben genannten Additionsprodukt entsprechende Verbindung, sondern bereits der die Elemente eines Moleküles Wasser weniger enthaltende Bromphenoxynicotinsäureäther, als welcher er nach Analogie mit den sauren Aethern der Oxynicotinsäure angesehen werden muss, vor. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man die neue Verbindung in weissen, stark glänzenden Nadeln, die bei 183.5° schmelzen und unzersetzt destilliren.

Ber. für $C_{13}H_{10}NBrO_3$		Gefunden
C	50.6	50.4 pCt.
H	3.2	3.8 »
N	4.5	4.7 »
Br	26.0	25.8 »

Der Aether ist löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, unlöslich in Wasser und besitzt einen eigenthümlichen, an faules Obst erinnernden, lange haftenden Geruch. Er ist unlöslich in Säuren und Alkalien. Durch Erwärmen mit Natronlauge und Alkohol wird er leicht zu Bromphenoxynicotinsäure verseift.

525. J. Kachler und F. V. Spitzer: Ueber die sogenannte Campholensäure von H. Goldschmidt und R. Zürrer.

(Eingegangen am 25. Oktober*); mitgetheilt in d. Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In dem zuletzt erschienenen Hefte dieser Berichte (XVII. 2069.) theilen die genannten Herren mit, dass aus dem Anhydrid des Camphoroxims bei andauerndem Kochen mit alkoholischem Kali eine Verbindung $C_{10}H_{16}O_2$ entsteht, welche sie Campholensäure nennen. Dieselbe bildet ein in Wasser unlösliches, farbloses Oel von eigenthümlichem Geruche, das bei 254—255° C. sieden, vollkommen den Charakter einer Säure zeigen und dessen Zusammensetzung der Formel C_9H_{15}. COOH entsprechen soll. Die Verfasser bemerken nur, dass diese Säure mit der von Montgolfier angeblich aus Camphernatrium durch Oxydation mittelst Luft erhaltenen Camphinsäure $C_{10}H_{16}O_2$ nicht identisch sei.

Nun zeigt aber die sogenannte Campholensäure in ihren Eigenschaften eine auffallende Aehnlichkeit mit dem von uns durch Behandeln einer alkoholischen Lösung von β-Bibromcampher mit Natriumamalgam zuerst dargestellten und beschriebenen Oxycampher $C_{10}H_{16}O_2$,[1]) so dass sich die Vermuthung aufdrängt, die beiden Verbindungen seien identisch.

Wir wollen der Uebersicht wegen die von uns angegebenen Eigenschaften des Oxycamphers hier kurz wiederholen. Derselbe ist eine schwach gelblich gefärbte, in Wasser unlösliche, ölartige Flüssigkeit von terpentinölartigem Geruche, die bei dem auf 0° reducirten Barometerstande von 753.5 mm den Siedepunkt von 265° C. besitzt und Salze bildet, von welchen das Natriumsalz $C_{10}H_{15}NaO_2$ und das Baryumsalz $(C_{10}H_{15}O_2)_2 Ba'' + 4H_2O$ beschrieben wurden.

Die Herren Goldschmidt und Zürrer geben an, dass das Ammonsalz der von ihnen erhaltenen Verbindung $C_{10}H_{16}O_2$ beim Erhitzen auf 250° C. Isocamphoroxim $C_{10}H_{17}NO$ (Schmelzpunkt 125° C.) liefert.

Wir haben in gleicher Weise das Ammonsalz des Oxycamphers durch 5 Stunden im zugeschmolzenen Rohre auf 250° C. erhitzt und eine in Wasser unlösliche Krystallmasse erhalten, welche aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, farblose, glänzende Blättchen lieferte, die bei 126—127° C. (uncorr.) schmelzen und nach der Analyse

---

*) Siehe Seite 2380.

[1]) Monatshefte f. Chem. III, 216; IV, 643. — Diese Berichte XV, 1343, 2336; XVI, 2525. Beilstein, Organ. Chemie II, 1766.

die Zusammensetzung $C_{10}H_{17}NO$ besitzen, mithin Isocamphoroxim sind.

Berechnet für $C_{10}H_{17}NO$		Gefunden
C	71.85	71.93 pCt.
H	10.18	10.22 »
N	8.38	8.94 »

Demnach glauben wir schliessen zu dürfen, dass die sogenannte Campholensäure mit dem bereits früher von uns dargestellten Oxycampher $C_{10}H_{16}O_2$ identisch ist.

Wir vermeiden es gerne theoretische Ansichten, welche wir nicht durch das Experiment vollständig bewiesen haben, in Abhandlungen durch Constitutionsformeln auszudrücken und wiesen seinerzeit bei der Veröffentlichung der mit Oxycampher ausgeführten Versuche nur darauf hin, dass derselbe eine Hydrooxylgruppe enthält, deren Wasserstoff durch Metalle leicht ersetzbar ist.

Schon früher[1]) sprachen wir die Ansicht aus, dass der Sauerstoff im Campher mit seinen beiden Affinitäten an zwei Kohlenstoffatome gebunden sein dürfte; demnach würde die Formel des Oxycamphers dem Schema $C_8H_{14}\left\{\begin{matrix}COH\\ \vdots\\ CH\end{matrix}\right\}>O$ entsprechen. Wir wollen dies nur andeuten, da es nicht ausgeschlossen erscheint, dass eine so constituirte Verbindung auch aus dem Anhydrid des Camphoroxims entstehen kann, welche bei einzelnen Reaktionen sich anders verhalten würde, als eine Säure $C_9H_{15}.COOH$. Dem zu Folge wäre allerdings das Anhydrid des Camphoroxims eigentlich kein Nitril.

Indem wir auf unsere erwähnten Abhandlungen über Oxycampher hinweisen, wollen wir durch diese Mittheilung uns die noch nicht abgeschlossene Untersuchung dieser Verbindung vorbehalten.

Wien, Universitäts-Labor. des Prof. A. Lieben.

---

[1]) Sitzungsber. d. K. Akad. 1879. LXXX. Juliheft; Ann. Chem. Pharm. 200, 340.

526. Francis R. Japp und Samuel C. Hooker: Ueber die gleichzeitige Einwirkung von Aldehyden und Ammoniak auf Benzil.

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

In früheren Mittheilungen (vergl. besonders diese Berichte XV, 2411) über die gleichzeitige Einwirkung von Aldehyden und Ammoniak auf Verbindungen, welche die Dicarbonylgruppe (···CO···CO···) enthalten, hat der Eine von uns zwei allgemeine Reaktionen dieser Classe beschrieben:

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} X'\cdots CO \\ | \\ X'\cdots CO \end{matrix} + R'\cdots CHO + NH_3 = \begin{matrix} X'\cdots C\cdots O \\ \| \\ X'\cdots C\cdots N \end{matrix}\!\!>\!C\cdots R' + 2H_2O$$

und

$$\text{II.}\quad \begin{matrix} X'\cdots CO \\ | \\ X'\cdots CO \end{matrix} + R'\cdots CHO + 2NH_3 = \begin{matrix} X'\cdots C\cdots NH \\ \| \\ X'\cdots C\cdots N \end{matrix}\!\!>\!C\cdots R' + 3H_2O.$$

Ausserdem wurde erwähnt (diese Berichte XVI, 286), dass bei bestimmten Aldehyden eine dritte, von den beiden obigen verschiedene Reaktion stattfindet. Z. B. reagiren Benzil, Salicylaldehyd und Ammoniak nach der Gleichung:

$$C_{14}H_{10}O_2 + 2C_7H_6O_2 + 2NH_3 = C_{28}H_{24}N_2O_4 + 2H_2O.$$

Eine ganz ähnliche Reaktion findet zwischen Benzil, Furfurol und Ammoniak statt.

In gegenwärtiger Mittheilung soll über diese Reaktion ausführlicher berichtet werden. Eingehender haben wir die Reaktion mit Salicylaldehyd und die dabei entstehende Verbindung studirt. Die Constitution dieser Verbindung glauben wir mit einiger Wahrscheinlichkeit aufgeklärt zu haben.

Kurz angegeben, ist das Resultat der Untersuchung Folgendes. Die Reaktion lässt sich durch die allgemeine Gleichung:

$$\text{III.}\quad 2R'\cdots CHO + \begin{matrix} CO\cdots X' \\ | \\ CO\cdots X' \end{matrix} + 2NH_3 = \begin{matrix} R'\cdots CH\cdots NH\cdots CO\cdots X' \\ | \\ R'\cdots CH\cdots NH\cdots CO\cdots X' \end{matrix} + 2H_2O$$

*) Siehe Seite 2380.

ausdrücken. In den beiden ersten Reaktionen werden die zwei Kohlenstoffatome der Dicarbonylgruppe, wie es scheint, doppelt gebunden; bei der dritten Reaktion werden sie von einander getrennt, indem das veränderte Diketon als zwei Säureradikale im Molekül der neuen Verbindung auftritt, wobei sich aber die beiden Aldehydreste vermittelst der Kohlenstoffatome der Aldehydgruppen vereinigen.

Die Beweise für die Richtigkeit dieser Auffassung werden wir im Folgenden liefern:

Einwirkung von Salicylaldehyd und Ammoniak auf Benzil.

Gleiche Gewichtstheile Salicylaldehyd und Benzil wurden in Alkohol gelöst und in die warme Lösung gasförmiges Ammoniak eingeleitet. Es schied sich sogleich ein schweres, krystallinisches, gelbes Pulver aus, dessen Menge sich beim Stehen nur unbeträchtlich vermehrte. Nach dem Auskochen mit Alkohol, worin die Substanz so gut wie unlöslich ist, war dieselbe zu den meisten Versuchen hinlänglich rein.

Die Ausbeute beträgt ungefähr dreiviertel vom Gesammtgewicht des angewandten Benzils und Salicylaldehyds.

Zur Analyse wurde ein Theil der Substanz durch Auflösen in heissem Phenol und Ausfällen mit Alkohol gereinigt. Durch Wiederholen dieses Verfahrens wurde die Verbindung als ein weisses, krystallinisches, aus mikroskopischen Platten bestehendes Pulver erhalten.

Im Capillarröhrchen erhitzt, wird die Verbindung bei ungefähr 260° dunkel und schmilzt unter Zersetzung undeutlich über 300°. In allen gebräuchlicheren Lösungsmitteln ist dieselbe fast unlöslich.

Die analytischen Zahlen stimmten mit der Formel $C_{28}H_{24}N_2O_4$:

	Berechnet für $C_{28}H_{24}N_2O_4$	Gefunden I.	II.	III.	
C	74.34	74.19	73.95	—	pCt.
H	5.31	5.43	5.59	—	»
N	6.19	—	—	6.30	»

Die Bildungsgleichung ist schon oben angegeben.

Es ist bemerkenswerth, dass, wenn man statt Salicylaldehyd den isomeren Paraoxybenzaldehyd in die obige Reaktion bringt, die Substanzen nach Gleichung II auf einander einwirken, wobei Paraoxylophin gebildet wird (diese Berichte XV, 1269).

Die Verbindung ist in kaustischen Alkalien löslich. Die Lösung in Aetznatron wurde einige Tage gekocht, wobei nur eine ganz geringe Zersetzung, durch Bildung von Benzoësäure kenntlich, stattfand. Die Hauptmenge wurde unverändert wieder gewonnen. Salicylsäure liess sich nicht nachweisen.

Beim Schmelzen mit Aetznatron liefert die Verbindung Benzoësäure und Salicylsäure.

Spaltung durch Salzsäure. — Beim Erhitzen der Substanz mit verdünnter Salzsäure (die concentrirte Säure bewirkt totale Verharzung) auf 210° erhält man Benzoësäure nebst dem salzsauren Salz einer neuen Base. Verharzung ist nicht ganz zu vermeiden, und die Ausbeute an dieser Base ist schlecht; wir werden aber sogleich einen indirekten Weg beschreiben, wodurch sich diese Base verhältnissmässig leicht erhalten lässt. Aus der salzsauren Lösung wurde die Base durch Ammoniak gefällt und aus kochendem Benzol umkrystallisirt, wobei sie sich beim Erkalten in glänzenden Blättchen ausschied. Nach dem Umkrystallisiren wurde der constante Schmelzpunkt 180.5° gefunden. Die Substanz ist löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, in Wasser fast unlöslich, löslich in kaustischen Alkalien.

Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen stimmten zur Formel $C_{14}H_{16}N_2O_2$:

	Berechnet für $C_{14}H_{16}N_2O_2$	Gefunden I.	II.	III.	
C	68.85	68.69	68.60	—	pCt.
H	6.56	6.62	6.66	—	»
N	11.48	—	—	11.62	»

Die Base entsteht aus dem Condensationsprodukt nach der Gleichung:

$$C_{28}H_{24}N_2O_4 + 2H_2O = \underset{\text{Base.}}{C_{14}H_{16}N_2O_2} + \underset{\text{Benzoësäure.}}{2C_7H_6O_2}$$

Wir werden zeigen, dass das Condensationsprodukt eine Dibenzoylverbindung dieser Base ist.

Die Base liefert schön krystallisirende Salze.

Das Platinsalz, $C_{14}H_{16}N_2O_2, 2HCl, PtCl_4 + 4H_2O$, scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten möglichst säurefreier Lösungen in prachtvollen, orangerothen, tafelförmigen Krystallen von rhombischem Umriss und mit abgeschrägten Kanten aus. Ein Ueberschuss von Salzsäure in der Lösung bedingt die gleichzeitige Ausscheidung von salzsaurem Salz. Die Krystalle sind luftbeständig, verwittern aber im Exsiccator und werden bei 100° wasserfrei. (Krystallwasser: berechnet für $C_{14}H_{16}N_2O_2, 2HCl, PtCl_4 + 4H_2O$: 9.89; gefunden 9.97 pCt. Auf das wasserfreie Salz berechnen sich 30.03 pCt. Platin; gefunden 29.90 pCt.)

Das salzsaure Salz scheidet sich aus dessen concentrirten Lösungen bei Zusatz starker Salzsäure als ein, aus mikroskopischen Tafeln bestehendes Krystallpulver aus.

Das neutrale schwefelsaure Salz krystallisirt in leichtlöslichen Prismen.

Das pikrinsaure Salz fällt in mikroskopischen gelben Nadeln selbst aus sehr verdünnten Lösungen nieder, wenn Pikrinsäure zu der Lösung eines anderen Salzes der Base zugesetzt wird. Es ist in kaltem Wasser beinahe vollkommen unlöslich, und löst sich selbst in kochendem Wasser sehr wenig.

Beim Schmelzen mit Aetznatron liefert die Base, als einziges organisches Spaltungsprodukt Salicylsäure.

Was die Constitution dieser Base betrifft, so ist zu bemerken, dass nach der Bildungsgleichung der ganze Salicylaldehydantheil des ursprünglichen Moleküls in der Base enthalten, der ganze Benzil-Theil dagegen als Benzoësäure eliminirt ist. Die Verkettung der beiden Salicylaldehydreste findet jedenfalls durch die Kohlenstoffatome der Seitenketten statt, da die Möglichkeit einer Bindung mittelst der Stickstoffatome wohl kaum in Betracht gezogen zu werden braucht. Diese Ueberlegungen führen ungezwungen zu der Constitutionsformel

$$\begin{array}{c} C_6H_4(OH)-CH-NH_2 \\ \vdots \\ C_6H_4(OH)\cdots CH\cdots NH_2. \end{array}$$

Eine solche Verbindung könnte Dioxystilbendiamin benannt werden — ein Name, welcher an die Analogie mit Aethylendiamin erinnern soll.

Obige Formel erklärt den zweisäurigen Charakter der Base, deren Löslichkeit in kaustischen Alkalien, die Bildung von Salicylsäure in der Aetznatronschmelze, und schliesslich die Existenz der noch zu beschreibenden Derivate.

Wir haben versucht, durch die Einwirkung von salpetriger Säure eine Bestätigung dieser Consitution zu erhalten. Ein krystallisirter Körper wurde dabei gebildet, aber nur in sehr kleiner Menge, da die Base grösstentheils verharzte. Dieser mangelhafte Erfolg ist möglicherweise der Gegenwart der Hydroxylgruppen zuzuschreiben. Gelingt es die Hydroxylgruppen durch Wasserstoff zu ersetzen, so darf man vielleicht hoffen, das so erhaltene Stilbendiamin mittelst salpetriger Säure in Hydrobenzoïn überzuführen. Diesbezügliche Versuche sollen unternommen werden, sobald grössere Mengen der Base dargestellt worden sind. Desgleichen soll versucht werden, eine etwaige Analogie der Base mit den aromatischen Orthodiaminen durch Reaktionen zu begründen. Namentlich lassen sich vielleicht durch Condensation mit Säuren oder mit Aldehyden Amidine, Aldehydine und ähnliche Produkte daraus gewinnen.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Condensationsprodukt. — Kocht man die Substanz mit dem zweifachen Gewicht Essigsäureanhydrid, bis Alles in Lösung gegangen ist, was

gewöhnlich ungefähr sechs Stunden beansprucht, und lässt dann erkalten, so scheidet sich eine Diacetylverbindung in farblosen rhombischen Blättchen aus. Die Verbindung, aus kochendem Eisessig umkrystallisirt, schmolz bei 225—227°. Aus heissem Alkohol, in welchem sie sehr schwer löslich ist, krystallisirt sie besonders schön in glänzenden Blättchen.

	Berechnet für $C_{28}H_{22}(C_2H_3O)_2N_2O_4$	Gefunden I.	II.	III.	
C	71.64	71.32	71.28	—	pCt.
H	5.22	5.23	5.31	—	»
N	5.22	—	—	5.28	»

Heisse Kalilauge löst die Verbindung unter Entfernung der Acetylgruppen auf, und auf Zusatz von Salzsäure wird das ursprüngliche Condensationsprodukt aus der Lösung gefällt.

Kocht man dagegen das Condensationsprodukt mit Essigsäureanhydrid ungefähr noch 8 Stunden, nachdem das Ganze in Lösung gegangen ist, oder erhitzt man das Condensationsprodukt mit dem Anhydrid in einer zugeschmolzenen Röhre 3 Stunden auf 150°, so erhält man einen ganz anderen Körper. Derselbe krystallisirt aus Eisessig in kleinen farblosen Prismen, welche essigsäurehaltig sind. Nach dem Erhitzen auf 130°, um die Essigsäure auszutreiben, schmilzt die Substanz bei 216—219°. Die Ausbeute war ungefähr zwei Fünftel vom Gewicht des angewandten Condensationsprodukts.

Die Analyse ergab mit der Formel $C_{22}H_{24}N_2O_6$ übereinstimmende Zahlen:

	Berechnet für $C_{22}H_{24}N_2O_6$	Gefunden I.	II.	III.	
C	64.08	63.80	63.67	—	pCt.
H	5.82	6.05	5.88	—	»
N	6.80	—	—	7.10	»

In Alkohol ist die Verbindung leicht löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in langen, dünnen, farblosen Prismen, welche 1 Mol. Krystallalkohol enthalten.

	Ber. für $C_{22}H_{24}N_2O_4 + C_2H_6O$	Gefunden
Alkohol	10.04	9.76 pCt.

Wir überzeugten uns ferner, dass sich dieser Körper aus der reinen Diacetylverbindung bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid erhalten lässt.

Die bei der Darstellung obiger Verbindung erhaltene Mutterlauge von Essigsäureanhydrid enthält grosse Mengen Benzoësäure (resp. Benzoësäureanhydrid). Sonst war, ausser einer geringen Quantität Harz, keine organische Substanz vorhanden.

Die Bildung einer Verbindung $C_{22}H_{24}N_2O_6$ aus dem Condensationsprodukt lässt sich folgendermaassen erklären. Zuerst bildet sich die Diacetylverbindung, welche dann durch das Essigsäureanhydrid weiter verändert wird:

$$C_{22}H_{22}(C_2H_3O)_2N_2O_4 + \begin{matrix} CH_3 \cdots CO \\ CH_3 \cdots CO \end{matrix} \Big\rangle O$$

$$= C_{22}H_{24}N_2O_6 + \begin{matrix} C_6H_5 \cdots CO \\ C_6H_5 \cdots CO \end{matrix} \Big\rangle O.$$

Nach dieser Gleichung treten 2 Benzoylgruppen aus der Diacetylverbindung aus und werden durch 2 Acetylgruppen ersetzt. Fasst man demnach die Verbindung $C_{22}H_{24}N_2O_6$ als Tetraacetylverbindung $C_{14}H_{12}(C_2H_3O)_4N_2O_2$ auf, so erscheint dieselbe als Derivat von einem Körper $C_{14}H_{16}N_2O_2$, welches aber die Formel von Dioxystilbendiamin ist. In der That zeigen die Reaktionen dieser Verbindung, dass dieselbe als ein Tetraacetyldioxystilbendiamin von der Formel

$$\begin{matrix} C_6H_4(O.C_2H_3O) \cdots CH \cdots NH(C_2H_3O) \\ \vdots \\ C_6H_4(O.C_2H_3O) \cdots CH \cdots NH(C_2H_3O) \end{matrix}$$

aufzufassen ist.

Um Sicherheit zu bekommen, dass der ganze Benzil-Theil des ursprünglichen Moleküls bei der Bildung dieser Verbindung auch wirklich entfernt worden ist, haben wir die Substanz mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung oxydirt. Es bildete sich keine Spur von Benzoësäure. Dagegen lieferte die Diacetylverbindung bei derselben Behandlung reichlich Benzoësäure.

Einwirkung von Kalilauge auf die Verbindung $C_{22}H_{24}N_2O_6$. — Die Verbindung wurde mit verdünnter Kalilauge einige Minuten gekocht, bis alles in Lösung gegangen war. Auf Zusatz von Salzsäure fiel eine weisse Substanz aus. Dieselbe wurde nach dem Auskochen mit Alkohol in heissem Phenol gelöst und durch Alkohol gefällt — eine Behandlungsweise, welche wiederholt wurde. Die Substanz wurde auf diese Art als ein weisses, über 300° schmelzendes Krystallpulver erhalten, welches in den meisten Lösungsmitteln fast unlöslich war.

Die analytischen Zahlen stimmten zur Formel $C_{18}H_{20}N_2O_4$:

	Berechnet für $C_{18}H_{20}N_2O_4$	Gefunden I.	II.	III.	
C	65.85	65.74	65.78	—	pCt.
H	6.10	6.29	6.20	—	»
N	8.54	—	—	8.19	»

Durch die Einwirkung verdünnter Kalilauge sind also zwei Acetylgruppen entfernt worden. Die erhaltene Verbindung wäre demnach

Diacetyldioxystilbendiamin, und da sie in kaustischen Alkalien löslich ist, wird ihr die Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_4(OH)-CH-NH(C_2H_3O) \\ \quad\quad\quad\quad\;\; \vdots \\ C_6H_4(OH)-CH-NH(C_2H_3O) \end{array}$$

zukommen. Wir werden später zeigen, dass das ursprüngliche Condensationsprodukt, welches in seinen physikalischen Eigenschaften dieser Verbindung sehr ähnlich ist, das entsprechende Dibenzoylderivat ist — also Dibenzoyldioxystilbendiamin.

Kocht man die Verbindung $C_{22}H_{24}N_2O_6$ dagegen mit concentrirter Kalilauge während ungefähr einer Stunde, so werden alle vier Acetylgruppen entfernt und es entsteht Dioxystilbendiamin. Vortheilhafter jedoch geschieht diese Umwandlung durch concentrirte Salzsäure, wie weiter unten beschrieben wird.

Einwirkung von Salzsäure auf die Verbindung $C_{22}H_{24}N_2O_6$. — Concentrirte Salzsäure löst die Verbindung in der Kälte auf. Beim Stehen, schneller beim Erwärmen, scheidet sich eine weisse krystallinische Substanz aus. Die physikalischen Eigenschaften dieser Substanz wiesen auf deren Identität mit dem obigen Diacetyldioxystilbendiamin hin, was auch durch die Analyse bestätigt wurde.

Erhitzt man aber die Verbindung $C_{22}H_{24}N_2O_6$ mit concentrirter Salzsäure unter Druck auf 120° während 3 Stunden, so enthält die Röhre beim Erkalten grosse Krystalle von salzsaurem Dioxystilbendiamin. Die Spaltung ist eine glatte, und ist diese indirekte Methode die Base darzustellen den direkten aus dem Condensationsprodukt weitaus vorzuziehen.

Einwirkung von Benzoësäureanhydrid auf das Condensationsprodukt. — Erhitzt man das Condensationsprodukt mit Benzoësäureanhydrid, bis sich das Ganze verflüssigt hat, so bildet sich ein Dibenzoylderivat desselben.

Die Reaktionsmasse wurde mit überschüssigem Alkohol behandelt und das Ungelöstbleibende aus kochendem Eisessig umkrystallisirt. Die so gereinigte Substanz bildet farblose mikroskopische Platten, welche bei 246—248° schmelzen.

Die Analyse ergab Zahlen, welche zur Formel $C_{28}H_{22}(C_7H_5O)_2N_2O_4$ stimmten:

	Berechnet für $C_{28}H_{22}(C_7H_5O)_2N_2O_4$	Gefunden I.	II.	III.	
C	76.36	75.87	75.98	—	pCt.
H	4.85	4.92	4.95	—	»
N	4.24	—	—	4.29	»

Da es für den zu liefernden Beweis für die Constitution des Condensationsprodukts wichtig war zu zeigen, dass bei der Einführung

der Benzoylgruppen keine Umlagerung stattgefunden hatte, so verwandelten wir das Dibenzoylderivat durch Kochen mit Alkalien in das Condensationsprodukt zurück. Die regenerirte, aus Phenol umkrystallisirte Substanz stimmte in allen Eigenschaften mit der schon beschriebenen überein, und da die Schmelzpunktsbestimmung als Erkennungsmethode hier nicht anwendbar war, so wurde durch die Analyse grössere Gewissheit für die Identität geschafft.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Benzoësäureanhydrid auf Dioxystilbendiamin. — Im Vorhergehenden haben wir die verschiedenen hier beschriebenen Verbindungen als vom Dioxystilbendiamin durch Einführung von Säureradikalen derivirend aufgefasst. Die diesbezügliche Beweisführung beruht bis jetzt hauptsächlich auf Spaltungsversuchen.

Im Nachfolgenden erbringen wir durch den Aufbau dieser Verbindungen aus dem Dioxystilbendiamin den synthetischen Beweis.

Eine Quantität dieser Base wurde mit Essigsäureanhydrid in der Kälte zusammengebracht. Unter Wärmeentwickelung bildete sich sogleich eine schwerlösliche, hochschmelzende Substanz, welche durch ihre Eigenschaften als das schon beschriebene Diacetyldioxystilbendiamin erkannt wurde.

Eine neue Quantität der Base wurde mit Essigsäureanhydrid einige Stunden auf 150° unter Druck erhitzt. Hierbei bildete sich Tetraacetyldioxystilbendiamin, welches durch die charakteristische Krystallform und den Schmelzpunkt (216—219°) zu erkennen war.

Eine dritte Quantität der Base wurde mit Benzoësäureanhydrid erhitzt. Anfangs verflüssigte sich das Ganze; fast augenblicklich aber schied sich eine hochschmelzende Substanz — jedenfalls das regenerirte Condensationsprodukt — aus. Da die Menge Base, welche uns zur Verfügung stand, beschränkt war, zogen wir es vor, die Reaktion nicht bei diesem Punkt anzuhalten, sondern bis zur Bildung des Dibenzoylderivates des Condensationsprodukts weiter zu führen, da diese Verbindung leichter zu reinigen und zu identificiren ist, als das Condensationsprodukt selbst. Es wurde also weiter erhitzt, bis alles wieder geschmolzen war. Die Reaktionsmasse wurde behandelt, wie schon bei der Einwirkung von Benzoësäureanhydrid auf das Condensationsprodukt beschrieben worden ist. Die so erhaltene, krystallisirte Substanz war von dem Dibenzoylderivat des Condensationsprodukts nicht zu unterscheiden und schmolz wie dieses, bei 246—248°.

Das Dibenzoylderivat des Condensationsprodukts, $C_{28}H_{22}(C_7H_5O)_2N_2O_4$, ist also mit dem Tetrabenzoylderivat der Base identisch und besitzt folglich die Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_4(O.C_7H_5O)\text{---}CH\text{---}NH(C_7H_5O) \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \vdots \\ C_6H_4(O.C_7H_5O)\text{---}CH\text{---}NH(C_7H_5O) \end{array}$$

Wir haben nun schon gezeigt, dass sich diese Verbindung durch Kochen mit Kalilauge, wobei zwei Benzoylgruppen entfernt werden, in das Condensationsprodukt zurückverwandeln lässt. Damit ist also die Synthese dieses Produktes aus der Base ausgeführt worden. Ferner müssen, da das Condensationsprodukt in Alkalien löslich ist, bei dieser Rückbildung die an den Hydroxylen sitzenden Benzoylgruppen abgespalten werden.

Die Bildung des Condensationsprodukts, welches nach Obigem als Dibenzoyldioxystilbendiamin aufzufassen ist, aus Salicylaldehyd, Benzil und Ammoniak lässt sich in aufgelösten Formeln folgendermaassen ausdrücken:

$$2\,C_6H_4(OH)\cdots CHO + \begin{matrix} CO\cdots C_6H_5 \\ \vdots \\ CO\cdots C_6H_5 \end{matrix} + 2\,NH_3$$

$$= \begin{matrix} C_6H_4(OH)\cdots CH\cdots NH\cdots CO\cdots C_6H_5 \\ \vdots \\ C_6H_4(OH)\cdots CH\cdots NH\cdots CO\cdots C_6H_5 \end{matrix} + 2\,H_2O.$$

Einwirkung von Furfurol und Ammoniak auf Benzil.

Eine warme alkoholische Lösung von 20g Benzil und 18g Furfurol wurde mit Ammoniak gesättigt. Anfangs schied sich ein schweres Pulver aus; später erfüllte sich die Flüssigkeit mit feinen Nadeln. Die beiden Körper wurden mittelst kochenden Alkohols getrennt, worin nur die Nadeln löslich sind.

Die in Alkohol unlösliche Substanz, welche in ihren Eigenschaften dem Körper aus Salicylaldehyd sehr glich, wurde in heissem Phenol gelöst und mit Alkohol gefällt. Durch Wiederholung dieses Reinigungsprocesses wurde die Substanz als ein weisses, unter dem Mikroskop vollkommen einheitlich aussehendes Pulver erhalten. Der Schmelzpunkt lag über 300°.

Die analytischen Zahlen stimmten zur Formel $C_{24}H_{20}N_2O_4$:

	Berechnet für $C_{24}H_{20}N_2O_4$	Gefunden I.	II.	III.	
C	72.00	71.67	71.68	—	pCt.
H	5.00	5.08	5.19	—	»
O	7.00	—	—	7.20	»

Die Bildungsgleichung entspricht genau derjenigen, welche für die Salicylaldehydverbindung gegeben wurde:

$$\underset{\text{Benzil.}}{C_{14}H_{10}O_2} + \underset{\text{Furfurol.}}{2C_5H_4O_2} + 2NH_3 = C_{24}H_{20}N_2O_4 + 2H_2O.$$

Die in Alkohol lösliche Substanz wurde aus diesem Lösungsmittel umkrystallisirt. Aus der heiss gesättigten Lösung schied sie

sich beim Erkalten in Büscheln sehr feiner bei 246° constant schmelzender Nadeln aus. Die Analyse zeigte, dass diese Verbindung dieselbe Zusammensetzung wie die vorhergehende besitzt.

	Ber. für $C_{24}H_{20}N_2O_4$	Gefunden
C	72.00	71.78 pCt.
H	5.00	5.09 »
O	7.00	7.45 »

Wir haben bis jetzt keine Versuche angestellt, um die Natur dieser Isomerie aufzuklären.

Das Studium dieser Reaktionen wird fortgesetzt. Das Verhalten des Dioxystilbendiamins in den angedeuteten Richtungen soll ebenfalls studirt werden.

London, Oktober 1884. Normal School of Science.

---

527. F. Mylius: Ueber das α- und β-Hydrojuglon.

[Vorläufige Mittheilung.]

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

Vogel und Reischauer[1]), welche zuerst aus den grünen Fruchtschalen des Wallnussbaumes das Juglon (Nucin) darstellten, sowie Phipson[2]), der es unter dem Namen Regianin beschreibt, sprechen sich dahin aus, dass die isolirte Substanz als solche in den Nussschalen vorhanden sei. Nach Versuchen, mit denen ich mich während der letzten Monate beschäftigt habe, ist diese Annahme nicht gerechtfertigt.

Das Juglon ist ein Produkt, welches erst bei der Verarbeitung der Nüsse durch Oxydation entsteht.

Es ist mir gelungen, aus den grünen Nussschalen zwei krystallisirte isomere Stoffe zu gewinnen, die zu dem Juglon in der Beziehung stehen wie die Dioxybenzole zu dem Chinon. Die Bezeichnung der Verbindungen als α- und β-Hydrojuglon ergiebt sich daher von selbst.

Ihre Hauptkennzeichen sind aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich:

---

*) Siehe Seite 2380.

[1]) Vogel und Reischauer, Jahresbericht 1856, 693.

[2]) Phipson, Comptes rend. t. 69, 1372.

α-Hydrojuglon	β-Hydrojuglon
farblose Blättchen	farblose Blättchen
Schmelzpunkt 168—170°	Schmelzpunkt 97°
löslich in 200 Theilen Wasser von 25° (annähernd)	löslich in 900 Theilen Wasser von 25° (annähernd)
leicht löslich in Alkohol und in Aether	schwer löslich in Alkohol und in Aether
unlöslich in Chloroform	leicht löslich in Chloroform
leicht löslich in Alkalien mit gelber Farbe, welche an der Luft schnell in Roth übergeht	leicht löslich in Alkalien mit gelber Farbe, welche an der Luft schnell in Roth übergeht
wird durch Eisenchlorid in Juglon übergeführt	wird durch Eisenchlorid blutroth gefärbt
ebenso durch Bromwasser	Bromwasser erzeugt ein bromhaltiges Produkt.

Während das α-Hydrojuglon durch die verschiedensten Oxydationsmittel, auch durch den Sauerstoff der Luft, in Juglon übergeführt wird, zeigt sich das in viel kleinerer Menge auftretende β-Hydrojuglon beständiger gegen oxydirende Einflüsse.

Von besonderer Bedeutung ist der Umstand, dass sich die Verbindungen künstlich auf einfache Weise in einander überführen lassen.

Die Hydrojuglone sind zur Zeit des Wachsthums in allen grünen Theilen des Wallnussbaumes als solche enthalten; die Schalen der reifen Nüsse dagegen liefern keine Spur von Hydrojuglon; durch den Process der Reife werden die Hydrojuglone in complicirtere Verbindungen übergeführt. Wenn es mir auch bis jetzt nicht möglich gewesen ist, diese complicirten Verbindungen zu isoliren, so habe ich doch für ihr Vorhandensein in den reifen Nussschalen die deutlichsten Beweise. Man kann diese Verbindungen als Quelle zur Gewinnung des Juglons sowie der Hydrojuglone benützen, je nach den Reagentien, mit welchen man den wässrigen Auszug der Nussschalen behandelt; an welche Stoffe die Hydrojuglone in den reifen Nüssen gebunden sind, ist mir noch völlig unbekannt.

Das Material, welches ich anfangs Juli aus unreifen Nüssen gewonnen hatte, erlaubte mir, dem Studium der Hydrojuglone näher zu treten; meine Versuche haben sich bis jetzt vorwiegend auf die α-Verbindung bezogen.

Zunächst galt es, die Zusammensetzung der gefundenen Substanzen festzustellen.

Für das Juglon stellt Reischauer die Formel $C_{18}H_{12}O_5$ auf. Unter der Voraussetzung, dass das Juglon mit dem Chinon in Parallele

gestellt werden kann, würde alsdann dem Hydrojuglon die Formel $C_{18}H_{14}O_5$ zukommen. Die Analysen, welche die Isomerie meiner Verbindungen nachwiesen, entsprachen einer derartigen Zusammensetzung nicht; es ergab sich vielmehr, dass der richtige Ausdruck für die beiden neuen Phenole die Formel $C_{10}H_8O_3$, und für das Juglon $C_{10}H_6O_3$ ist.

Das Juglon liefert bei der Reduktion ausschliesslich das α-Hydrojuglon; die β-Verbindung steht demnach zu dem Juglon in keiner directen Beziehung.

Obwohl die Neigung des α-Hydrojuglons, sich an der Luft zu oxydiren, das Arbeiten mit dieser Substanz ausserordentlich erschwert, liessen sich doch einige Derivate und Spaltungsprodukte gewinnen, welche über die Natur der Verbindung Aufschluss geben. So erhält man beispielsweise durch Digestion mit Essigsäureanhydrid eine wohl definirte Acetylverbindung vom Schmelpunkt 124°; in derselben sind drei Acetylgruppen vorhanden, entsprechend dem Ausdruck

$$C_{10}H_5O_3(C_2H_3O)_3.$$

Aus der Lösung des α-Hydrojuglons oder des Juglons in organischen Basen gewinnt man durch Oxydation an der Luft stickstoffhaltige Verbindungen des Juglons. Besonders leicht ist die Verbindung mit Dimethylamin darzustellen, welche in rothen glänzenden Tafeln krystallisirt. Die Analyse führte zu der Zusammensetzung:

$$C_{12}H_{11}NO_3 = C_{10}H_5O_3(NC_2H_6).$$

Ob dieser Körper genau den Substitutionsprodukten enspricht, welche man durch Digestion der Chinone mit organischen Basen gewinnt, z. B. der Verbindung $C_{10}H_5O_2(NC_2H_6)$ aus Naphtochinon und Dimethylamin, möchte ich noch unentschieden lassen; einstweilen stelle ich die in Alkali unlösliche Substanz der rothen Kupferverbindung an die Seite, welche schon Reischauer beobachtet hat, und deren Analyse von mir wiederholt worden ist:

$(C_{10}H_5O_3)_2Cu$	$C_{10}H_5O_3(NC_2H_6)$
Juglonkupfer	Dimethylamidojuglon.

Bei der Behandlung der Verbindung mit Salzsäure wird das Dimethylaminradical durch Hydroxyl ersetzt und man erhält ein Oxyjuglon von der Zusammensetzung

$$C_{10}H_5O_3(OH),$$

welches den Charakter einer starken Säure besitzt.

Schmilzt man die Hydrojuglone mit Aetzkali, so entstehen Phenol, Salicylsäure und Metoxybenzoësäure.

Der Aufsatz von August Bernthsen[1]) über das Juglon in dem Ferienheft, welcher mir zu dieser kurzen Mittheilung Veranlassung giebt, enthält die auf Grund einiger wichtiger Beobachtungen vom Verfasser aufgestellte Vermuthung, dass die bisher für das Juglon angenommene Formel $C_{18}H_{12}O_5$ durch den Ausdruck $C_{10}H_6O_3$ ersetzt werden müsse. Die von mir gewonnenen analytischen Resultate, über welche oben berichtet worden ist, befinden sich mit der Schlussfolgerung Bernthsen's in der vollkommensten Uebereinstimmung.

Die Destillation mit Zinkstaub, welche Bernthsen mit dem Juglon ausführte, habe ich mit dem α-Hydrojuglon wiederholt und habe als Hauptprodukt ebenfalls Naphtalin (Schmp. 80°) erhalten.

Wenn das Juglon, wie Bernthsen für wahrscheinlich hält, ein Oxynaphtochinon ist, so müssen die Hydrojuglone als Naphtalin betrachtet werden, welches in zweifach verschiedener Weise durch drei Hydroxyle substituirt ist.

Für die Frage nach der Constitution der Hydrojuglone scheint mir die oben erwähnte Entstehung von Oxybenzoësäuren beim Schmelzen mit Kali wesentliche Bedeutung zu haben. Vielleicht geht diesen Produkten die Bildung von Oxyphtalsäuren voraus. Da das freie Juglon wie das α-Hydrojuglon durch Kaliumpermanganat unter Bildung von Kohlensäure und Oxalsäure zerstört wird, so gedenke ich Oxydationsversuche mit der Acetylverbindung des Juglons, welche sich leicht darstellen lässt, vorzunehmen. Das Studium der erhaltenen Produkte wird dann voraussichtlich synthetischen Versuchen zur Grundlage dienen können.

Mit der in meinem Besitze befindlichen Menge von α- und β-Hydrojuglon hoffe ich die Untersuchung, von welcher hier nur eine flüchtige Skizze entworfen worden ist, zum Abschluss bringen zu können; die gewonnenen Resultate, welche auch einiges pflanzenphysiologische Interesse beanspruchen werden, möchte ich dann in einer ausführlichen Abhandlung niederlegen.

Freiburg i/B., den 12. October 1884.

Laboratorium des Prof. Baumann.

---

[1]) Diese Berichte XVII. 1945.

528. Eug. Bamberger: Ueber gemischte Azoverbindungen (I).

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

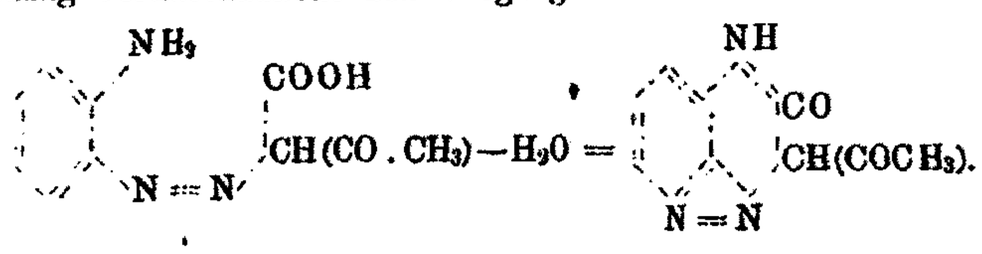
(Eingegangen am 25. October*); mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Arbeit der Herren v. Richter und Münzer über Benzolazoketone, welche mir soeben durch das Ferienheft der »Berichte« bekannt wird, veranlasst mich zur folgenden, schon seit Monaten in vorliegender Form fertiggestellter Mittheilung.

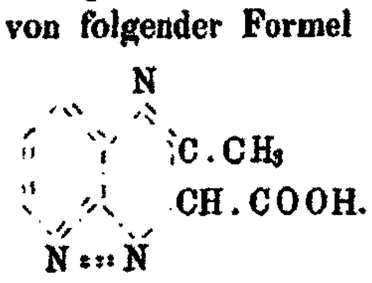
Unter den gemischten Azokörpern, deren Kenntniss wir Herrn Victor Meyer und seinen Schülern verdanken, befindet sich auch die als Phenylazoacetessigäther bezeichnete Verbindung

$$C_6H_5 \cdots N_2 \cdots CH < \begin{matrix} CO\,,CH_3 \\ COOC_2H_5 \end{matrix}.$$

Gelänge es (auf dem Umwege des Orthonitroderivats), die sich davon ableitende Orthoamidoverbindung darzustellen, so war zu hoffen, in dieser durch Entziehung der Elemente des Wassers eine Bindung zwischen dem Stickstoff in dem Kohlenstoff der Seitenkette und damit die Bildung eines 7gliedrigen Ringes zu bewerkstelligen. Folgende Gleichung veranschaulicht den Vorgang:



Ob die Condensation unter Lactam- oder Lactimbildung vor sich geht, in jedem Fall war eine ringförmige Bindung von 4 Kohlenstoff- und 3 Stickstoffatomen zu erwarten; auch in dem Fall, dass die Amidogruppe nicht in die Carboxylgruppe, sondern in die Acetylgruppe des Acetessigsäurefragments eingriff; unter diesen Umständen war die Bildung eines Körpers von folgender Formel vorauszusehen:



Diese Betrachtungen veranlassten mich, zunächst das Studium der Orthonitro- und Orthoamidoderivate des Victor Meyer'schen Phenylazoacetessigäthers in Angriff zu nehmen. Da diese Körper für mich nur Interesse hatten als Grundlage der Versuche zur Bildung eines 7gliedrigen Ringes mit 3 Stickstoffatomen, so wollte ich mit

*) Siehe Seite 2380.

ihrer Beschreibung zurückhalten, bis mein eigentlicher Zweck erreicht war. Die Notiz der Herren v. Richter und Meyer lässt jedoch eine Collision der Arbeitsgebiete nicht unwahrscheinlich erscheinen und dies ist der Grund, warum ich meine Beobachtungen schon heut veröffentliche. In Bezug auf die Darstellung der nitrirten Azoketone habe ich dieselben 2 Methoden gefunden, welche die genannten Forscher für die nicht nitrirten beschreiben; anschliessend an dieselben theile ich eine dtitte mit, welche sich durch Bequemlichkeit und Ausgiebigkeit besonders auszeichnet.

o-Nitrophenylazoacetessigäther, $C_6H_4\begin{cases}NO_2 \\ N_2\text{---}CH\text{---}(CO\,.\,CH_3)\end{cases}COOC_2H_5$.

Man löst 3 g *o*-Nitranilin in möglichst wenig rauchender Salzsäure auf dem Wasserbad und lässt zu dem beim Erkalten sich abscheidenden Krystallbrei des salzsauren Salzes unter Eiskochsalzkühlung langsam die verdünnte, wässrige Lösung von 1.5 g Natriumnitrit hinzutropfen. Es löst sich fast alles mit hellgelber Farbe auf. Nach zwölfstündigem Stehen an kühlem Ort wird stark mit Wasser verdünnt und neutralisirt, zuerst mit fester, zum Schluss mit gelöster Soda. Zur neutralen Flüssigkeit giebt man tropfenweis unter Kühlung die verdünnte Lösung von 2.9 g Acetessigäther und 1.3 g Kaliumhydrat hinzu. Es scheiden sich hellgelbe Flocken, später dunkelrothes, fadenziehendes Harz aus. Nach Zusatz einiger Tropfen verdünnter Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion lässt man einen Tag bei gelinder Wärme stehen. In Folge partieller, durch das Alkali eingeleiteter Zersetzung (unter Bildung von *o*-Nitrophenylazoaceton, wie unten gezeigt wird) tritt ein widerlicher, an die Isonitrile erinnernder Geruch auf. Das Harz verwandelt sich allmählich in eine harte, gelbe, krystallinische Kruste. Man filtrirt die blutrothe Lösung davon ab und wäscht aus. Das Filtrat zu verarbeiten verlohnt nicht; Säuren fällen daraus nur Spuren der nachher zu beschreibenden Säure, verunreinigt mit Nitranilin und Harz. Durch wiederholtes Umkrystallisiren verwandelt sich die erwähnte Krystallkruste in prachtvoll glänzende, goldgelbe Blättchen vom Schmp. 92—93°, welche in Alkohol, Aether, Eisessig und Chloroform leicht löslich sind; auch heisses Wasser nimmt sie auf und scheidet sie beim Erkalten als feine Nädelchen wieder aus. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel

$$C_6H_4\begin{cases}NO_2 \\ N_2\text{---}CH\text{---}(CO\,.\,CH_3)\end{cases}COOC_2H_5.$$

	Berechnet	Gefunden
C	51.61	51.54 pCt.
H	4.68	4.86 »

Die Verseifung des Aethers vollzieht sich sehr leicht, schon durch siedendes Wasser, dem einige Tropfen Ammoniak zugesetzt sind; bequemer ist, ihn 1—2 Minuten mit alkoholischem Kali auf dem Wasserbad zu erwärmen, wobei sich das Kaliumsalz der *o*-Nitrophenylazoacetessigsäure in Krystallen absetzt. Man setzt viel Wasser zu, wobei alles in Lösung geht, und scheidet die Säure mittelst Salzsäure als schwefelgelbe, voluminöse Flocken aus, welche sich schnell zu Boden setzen. Längeres Erwärmen mit alkoholischem Kali ist zu vermeiden, da dieses die Säure in das gleich zu erwähnende Azoketon verwandelt.

Die *o*-Nitrophenylazoacetessigsäure ist nach der Formel

$$C_6H_4 \begin{cases} NO_2 \\ N_2 \cdots CH.(CO.CH_3) \end{cases} COOH$$

zusammengesetzt:

	Berechnet	Gefunden
N	16.73	16.81 pCt.

Sie krystallisirt in gelbbraunen, stark glänzenden, musivgoldähnlichen Blättchen, schwärzt sich gegen 183° und schmilzt bei 185° unter Kohlensäureentwicklung; in Aether und kaltem Alkohol ist sie sehr schwer, leicht in Eisessig, heissem Alkohol und Glycerin löslich; aus ihrer braungrün gefärbten Lösung in concentrirter Schwefelsäure fällt sie Wasser unverändert aus. Sie löst sich in Alkalien mit goldgelber, bei Gegenwart geringer Verunreinigungen mit blutrother Farbe.

Das Silbersalz wird durch Silbernitrat aus der concentrirten Lösung des Ammoniaksalzes sofort, aus der verdünnten nach einigem Stehen als schwefelgelber Niederschlag abgeschieden, welcher sich aus seiner Lösung in heissem Wasser beim Erkalten flockig krystallinisch absetzt. Seine Formel ist

$$C_6H_4 \begin{cases} NO_2 \\ N_2 \cdots CH \cdots (CO.CH_3) \end{cases} COOAg$$

	Berechnet	Gefunden
Ag	30.67	30.7 pCt.

Ammoniaksalz, goldgelbe glänzende Nädelchen.

Bleisalz, gelber Niederschlag, löslich in heissem Wasser, beim Erkalten gelbes Pulver.

Kupfersalz, zeisiggrüne Flocken, löslich in heissem Wasser.

Baryumsalz, scheidet sich je nach der Concentration der Lösung sogleich oder nach kurzem Stehen als gelber Niederschlag ab, welcher aus Wasser in rosettenförmig gruppirten, gelben Nadeln krystallisirt.

Calciumsalz, leichter löslich als das Baryumsalz.

Quecksilberoxydsalz, nach kurzem Stehen glänzende Blättchen, welche einmal ausgeschieden sich kaum mehr in Wasser lösen.

o-Nitrophenylazoaceton, $C_6H_4<^{NO_2}_{N_2}\cdots CH_2-CO-CH_3$.

Erhitzt man die Säure auf ihren Schmelzpunkt, so entweicht ein Strom von Kohlensäure, der fortdauert, auch wenn man die Temperatur unter diejenige des Schmelzpunkts erniedrigt. Nach Beendigung der Gasentwicklung stellt der Inhalt des Kölbchens eine schwarze, syrupöse Masse dar, über welcher man ein Sublimat gelber, eisblumenartiger Kryställchen bemerkt. Man extrahirt mit heissem Alkohol und fällt durch Wasser ein Gemenge rother amorpher und gelber krystallinischer Flocken aus, welche leicht durch siedendes Wasser zu trennen sind. Letztere gehen in Lösung und scheiden sich beim Erkalten in langen, seideglänzenden, schwefelgelben Nadeln vom Schmp. 123—124° ab. In Alkalien sind sie nicht mehr löslich; von den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sowie von heissem Wasser werden sie leicht aufgenommen. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_6H_4<^{NO_2}_{N_2}\cdots CH_2\cdots CO\cdots CH_3$:

	Berechnet	Gefunden
C	52.17	52.12 pCt.
H	4.34	4.45 »

Da ein grosser Theil bei der hohen Temperatur verkohlt, ist die Ausbeute an Azoketon unbefriedigend; dieser Uebelstand lässt sich aber leicht durch Zusatz von Glycerin vermeiden, welches die Säure weit unter ihrem Schmelzpunkt verflüssigt und die Kohlensäureentwicklung bereits bei ungefähr 130° bewirkt.

Eine bequemere Methode zur Darstellung des Azoketons bietet sich in dem Verhalten des *o*-Nitrophenylazoacetessigäthers (resp. der Säure) zu Alkalien; die Reaktion beim Erwärmen kündigt sich durch den bereits erwähnten isonitrilartigen Geruch an. Man braucht das gebildete Nitrophenylazoaceton nur aus Alkohol und Wasser umzukrystallisiren, um es in reinem Zustand vom richtigen Schmelzpunkt zu haben.

Die dritte und beste Methode zur Darstellung des Azoketons, bei welcher die Darstellung des entsprechenden Acetessigäthers (resp. Säure) ganz umgangen wird, ist die folgende: Man löst 1 Molekül [1]) *o*-Nitranilin in absolutem Alkohol und leitet in die mit Eiskochsalz gekühlte, rothe Flüssigkeit einen Strom nitroser Dämpfe, entwickelt aus Salpetersäure von 1.3 Volumengewicht und arseniger Säure: nach etwa 5 Minuten ist der Inhalt des Gefässes zu einem Brei weisser, dendritisch verwachsener Nadeln des *o*-Nitrodiazobenzolnitrats erstarrt und

[1]) Ich nahm nie mehr als 1 g; bei mehr Substanz verringert sich die Ausbeute.

die darüber stehende Flüssigkeit ist hellgelb, beinahe farblos; beim Eingiessen in Wasser ist trotz sorgfältigster Kühlung etwas durch die zersetzende Wirkung des Alkohols entstandener Nitrobenzolgeruch bemerkbar; nachdem die wässrige Lösung von geringen Mengen Nitranilin, Salpetrigäther und Harz filtrirt ist, lässt man die verdünnte Lösung von 1 Molekül Acetessigäther in 1 Molekül Kaliumhydrat ohne Kühlung hinzufliessen; die Flüssigkeit muss am Schluss noch sauer sein; es scheidet sich eine milchig gelbe Trübung neben rothem Harz ab. Nach viertelstündigem Digeriren bei etwa 40° ist alles in schöne, scharlachrothe, krystallinische Flocken verwandelt, welche sich bei längerem Stehen noch beträchtlich vermehren; nach einem Tag werden dieselben, ein Gemenge von viel Nitrophenylazoaceton mit wenig Nitrophenylazoacetessigäther, filtrirt. Man trennt besser als durch fraktionirte Krystallisation mittelst alkoholischem Kali; man erwärmt damit 1—2 Minuten auf dem Wasserbad und giesst in viel Wasser; das Keton scheidet sich in Form voluminöser gelber Flocken aus, während der zur Säure verseifte Aether in dem alkalischen Filtrat bleibt, aus welchem durch Mineralsäuren die freie Nitrophenylazoacetessigsäure gefällt wird. Die gelben Flocken des Ketons bedürfen einmaligen Umkrystallisirens, um ganz rein zu sein. Die Ausbeute ist sehr gut. Die Reaktion verläuft im Wesentlichen nach der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases} NO_2 \\ N_2 - NO_3 \end{cases} + CHNa\begin{cases} CO.CH_3 \\ COOC_2H_5 \end{cases} + H_2O$$

$$= NaNO_3 + CO_2 + C_2H_5OH + C_6H_4\begin{cases} NO_2 \\ N_2 - CH_2 - CO - CH_3 \end{cases}.$$

Warum sich unter diesen Bedingungen hauptsächlich das Keton, unter den früher beschriebenen dagegen der Acetessigäther bildet, habe ich bisher nicht zu ermitteln versucht; ich glaube, die Ursache in der verschiedenen Concentration der reagirenden Lösungen suchen zu sollen; in diesem Falle würde bei Darstellung des Aethers zu verfahren sein wie bei der des Ketons, mit dem einzigen Unterschiede, dass man die Lösung des Nitrodiazobenzolnitrats sehr viel stärker verdünnt. Ich werde übrigens auch die Methode der HH. v. Richter und Münzer in Anwendung bringen, sobald das Laboratorium wieder geöffnet sein wird.

Während die *o*-Nitrophenylazoacetessigsäure durch die Einwirkung der Alkalien leicht unter Kohlensäureverlust in das entsprechende Keton übergeht, ist sie gegen Säuren bei Temperaturen bis 120° völlig resistent. Höher erhitzt, schwärzt sie sich, indem ein grosser Theil verharzt.

o-Amidoazoacetessigsäure, $C_6H_4\begin{cases}NH_2 \\ N_2 - CH - (CO.CH_3)\end{cases}COOH$.

Man löst 3 g der Nitrosäure in viel Ammoniak und giebt zur warmen Lösung die warm gesättigte Lösung von 20 g Eisenvitriol; war ein hinreichender Ueberschuss von Ammoniak vorhanden, so scheidet sich momentan braunes Eisenoxydhydrat ab. Man colirt unter Benutzung der Saugpumpe und fällt die Amidosäure aus dem Filtrate durch Essigsäure als rothgelbe Flocken; zur Reinigung nimmt man sie mit verdünnter Salzsäure auf und schlägt sie durch Zusatz von Natriumacetat nieder. Durch Umkrystallisiren aus 60procentiger Essigsäure gewinnt man atlasglänzende, orangerothe Täfelchen, welche bei 157° unter Schwärzung und Gasentwickelung schmelzen. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_6H_4\begin{cases}NH_2 \\ N_2 - CH - (CO.CH_3)\end{cases}COOH$:

	Berechnet	Gefunden
N	19.00	19.14 pCt.

Sie löst sich sehr leicht in Eisessig und Chloroform, leicht in Alkohol, ziemlich leicht in Aether; concentrirter Schwefelsäure nimmt sie unverändert mit gelbgrüner Farbe auf; auch in Wasser ist sie etwas löslich, so dass das essigsaure Filtrat mit Chloroform auszuschütteln ist; wegen der ausserordentlich leichten Zersetzlichkeit der Amidosäure darf das Chloroform nicht weggekocht werden, sondern ist an der Luft zu verdunsten; anderenfalls erhält man als Rückstand nur eine schwarze, harzige Masse, aus der nichts Krystallisirbares zu isoliren ist. Aus demselben Grunde ist auch beim Umkrystallisiren Vorsicht geboten; wenn man länger auf dem Wasserbad erwärmt, als gerade zur Lösung nothwendig ist, so scheidet sich aus der Eisessiglösung auf Zusatz von heissem Wasser beim Erkalten dunkelbraunes Harz statt orangerother Tafeln aus. Obgleich die Säure erst bei 157° schmilzt, verwandelt sie längeres Erwärmen bei 100° in einen schwarzen Syrup.

Die Ausbeute ist sehr unbefriedigend; aus 3 g Nitrosäure wurden nicht mehr als 0.5—0.7 g Amidosäure erhalten; ich vermuthe als Ursache eine Sprengung der Azoverbindung, welche bei Anwendung saurer Reduktionsmittel äusserst leicht von Statten geht.

Versuche, der Amidosäure die Elemente des Wassers zu entziehen, sind in Angriff genommen.

Die analogen Körper der Toluidinreihe gleichen denen der Anilinreihe so sehr in Bezug auf Bildungsweise und Reaktionen, dass ich mich auf eine kurze Aufzählung derselben mit Hinzufügung der analytischen Daten beschränken darf. Als Ausgangsmaterial diente das dem *o*-Nitranilin entsprechende *m*-Nitro-*p*-toluidin, $C_6H_3\begin{cases}CH_3 & (1) \\ NO_2 & (3), \\ NH_2 & (4)\end{cases}$

vom Schmelzpunkt 114°, welches nach der kürzlich von Nölting[1]) und Collin gegebenen Vorschrift schnell und mühelos in grossen Quantitäten dargestellt werden kann.

m-Nitrotolyl-*p*-azoacetessigsäure, $C_6H_3\begin{cases}CH_3 & COOH\\ NO_2 & \\ N_2\text{---}CH\text{---}(CO.CH_3) & \end{cases}$

Durch Verseifung des Aethers erhalten, krystallisirt in seideglänzenden, gelben, centimeterlangen Nadeln vom Schmelzpunkt 176° (Lawson); sie löst sich leicht in heissem Alkohol und Glycerin, leichter in Eisessig. Beim Erhitzen, ebenso bei der Einwirkung von Alkalien geht sie unter Verlust der Elemente der Kohlensäure in das entsprechende Keton über. Gegen Säuren zeigt sie dieselben Resistenzverhältnisse wie die Phenylverbindung.

	Berechnet	Gefunden
C	49.81	49.96 pCt.
H	4.15	4.34 »
N	15.85	16.01 » (Lawson)

Ihre Salze gleichen denen der analogen Phenylverbindung. Das Baryumsalz hat die Formel $C_6H_3\begin{cases}CH_3 & COOba\\ NO_2 & \\ N_2\text{---}CH\text{---}(CO.CH_3) & \end{cases}$.

	Berechnet	Gefunden
Ba	20.6	20.5 pCt. (Lawson)

m-Nitrotolyl-*p*-azoaceton, $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\ NO_2\\ N_2\text{---}CH_2\text{---}CO.CH_3\end{cases}$,

nach denselben Methoden dargestellt wie die Phenylverbindung, krystallisirt in diamantglänzenden, orangerothen Prismen vom Schmelzpunkt 134—134.5° und ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
C	54.3	54.37	54.4 pCt.
H	4.97	4.9	5.09 »
N	19.00	18.79	18.8 » (Lawson)

m-Amidotolyl-*p*-azoacetessigsäure, $C_6H_3\begin{cases}CH_3 & COOH\\ NH_2 & \\ N_2\text{---}CH\text{---}(CO.CH_3) & \end{cases}$.

Durch Reduktion mittels Eisenvitriol aus der Nitrosäure erhalten, stellt ziegelrothe, glasglänzende Nadeln dar, welche bei 162° (Lawson) schmelzen.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 264.

	Berechnet	Gefunden
N	17.87	18.01 pCt.

Genau so wie Natriumacetessigäther reagirt Natriumbenzoylessigäther. Die analogen Verbindungen gleichen jenen bis aufs kleinste. Es wird demnächst darüber berichtet werden.

Ausser der Bildung des 7gliedrigen Ringes beabsichtige ich die Sprengung der Azobindung bei den nicht nitrirten Azoacetessigäthern resp. -säuren durch Reduktion zu versuchen. Ich hoffe so zu einem Acetessigäther zu gelangen, in welchem einer der Methylenwasserstoffe durch die Amidogruppe ersetzt ist. Voraussichtlich wird der Versuch beim Phenylazobenzoylessigäther leichter zum Ziele führen.

Zum Schlusse sage ich Hrn. Lawson für seine eifrige Hülfe bei den in der Toluidinreihe vorgenommenen Versuchen auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank.

---

529. E. Grevingk: Ueber Nitro- und Amidoderivate des Metaxylols.

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

Im Anschluss an die im hiesigen Laboratorium ausgeführten Untersuchungen über Nitro- und Amidoderivate der Xylole, Cumole u. s. w.[1]) habe ich es auf Veranlassung des Hrn. Professor Nölting übernommen, die höher nitrirten Abkömmlinge des Metaxylols einer erneuerten eingehenden Prüfung zu unterwerfen.

Nitrirung von Metaxylol vermittelst eines Gemisches von Schwefelsäure und Salpetersäure.

Als Ausgangsmaterial diente mir ein sehr reines Metaxylol von Langfeld und Reuter, welches nach Untersuchungen von Nölting und Forel Ortho- und Paraxylol nur in geringen Spuren enthielt.

---

[1]) Die betreffenden Arbeiten werden in einem der nächsten Hefte dieser Berichte ausführlich erscheinen; der Société Industrielle sind sie bereits vorgelegt, aber nur im Auszug veröffentlicht. Ich will hier schon bemerken, dass ich in Gemeinschaft mit Hrn. Forel die sechs isomeren Nitroxylole und Xylidine im Zustande vollkommener Reinheit dargestellt habe, und wir die Xylidine insbesondere in Bezug auf ihre Farbderivate eingehend untersucht haben. Auch die durch Erhitzen der Xylidinchlorhydrate mit Methylalkohol darstellbaren Cumidine (wir erhielten aus den 6 Xylidinen 4 verschiedene) sind bereits untersucht (Nölting).

Fittig[1]) erhielt beim Nitriren mit Salpetersäure allein ein bei 93° schmelzendes Dinitroxylol. Ein Versuch von mir gemacht ergab dasselbe Resultat.

Nun machte ich verschiedene Versuche mit Gemischen von Schwefelsäure und Salpetersäure, indem ich das Verhältniss derselben zu einander änderte und zu gleicher Zeit die Temperatur bei den Nitrirungen in Betracht zog. Ich erhielt auf diese Weise ein Gemisch von zwei Dinitroxylolen. Neben dem bei 93° schmelzenden Dinitrokörper erhielt ich noch einen vom Schmelzpunkt 82°. Die Verhältnisse, unter denen ich die grösste Ausbeute an dem bei 82° schmelzenden Dinitroxylol erhielt, waren folgende:

100 g Xylol
700 g H_2SO_4 von 66° Bé.
300 g rauchende HNO_3 von 48° Bé.

Die Temperatur während der Nitrirung, die in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz vorgenommen wurde, erreichte im Maximum 8°, schwankte im Durchschnitt aber zwischen 3—6°. Die Quantität des bei 82° schmelzenden Körpers betrug auch bei diesem Versuche nicht über 25 pCt. des Gesammtgemisches der beiden Dinitroxylole. Ich konnte bei dieser Art der Nitrirung niemals eines oder das andere Dinitroxylol allein erhalten, es entstanden stets Gemische beider. Eine Verminderung der Schwefelsäure führte eine Verminderung des bei 82° schmelzenden Körpers gegenüber dem anderen, jedoch auch eine Vermehrung des Mononitroxylols herbei, eine starke Vermehrung der Schwefelsäure eine Verminderung des bei 93° schmelzenden, jedoch Vermehrung des Trinitroxylols. Wurde die Nitrirung mit den oben angegebenen Verhältnissen der Säuren unter weniger starker Kühlung, z. B. mit kaltem Wasser oder ganz ohne Kühlung vorgenommen, so fand eine Vermehrung des Trinitroxylols und eine starke Verminderung des bei 82° schmelzenden Dinitroxylols statt.

Benachbartes Metadinitrometaxylol 1.3.4.2.

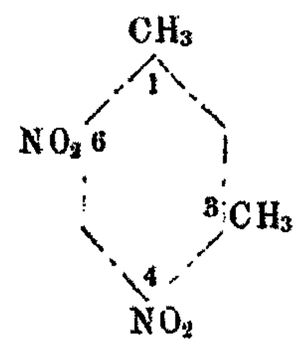
Das neue Dinitroxylol vom Schmelzpunkt 82° krystallisirt in schönen schuppenförmigen Blättern, während das bei 93° schmelzende in Nadeln erhalten wird[2]). Es ist bedeutend löslicher in Alkohol und Eisessig wie das andere und können diese beiden Lösungsmittel, namentlich das erstere, zur Trennung derselben benutzt werden. Die Trennung war übrigens eine recht umständliche und langwierige, da das Gemisch beider die Neigung hat, sich ziemlich leicht in den

[1]) Ann. Chem. Pharm. 148, pag. 5.
[2]) Fittig, Ann. Chem. Pharm. 147, pag. 17; 148, pag. 5.

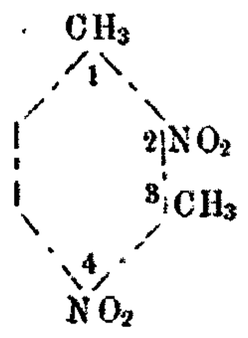
Lösungsmitteln zusammen zu lösen und eben so auch zusammen wieder auszufallen. Die Reindarstellung musste vermittelst unzähliger fraktionirter Krystallisationen bewirkt werden, wobei für die Controlle auf den Gehalt der Mischung von dem einen wie dem anderen Körper, eine Menge von Reduktionen vermittelst Schwefelammonium gemacht werden mussten. Die Analyse konnte, da beides isomere Dinitrokörper waren, keine Fingerzeige geben, die Nitroxylidine aber boten, wie wir unten sehen werden, so viele Verschiedenheiten dar, dass ihre Darstellung die besten Anhaltspunkte gab.

Beide Dinitroxylole gaben beim Behandeln mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure ein und dasselbe Trinitroxylol vom Schmelzpunkt 176°, welches mit dem von Fittig dargestellten identisch ist [1]). Daraus konnte schon ein Schluss auf die Constitution der beiden Dinitroxylole gezogen werden.

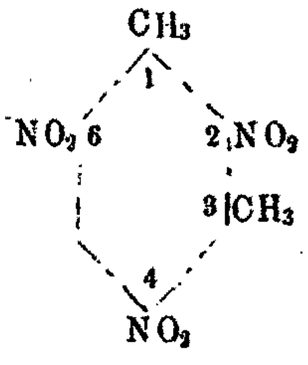
Hatte das bei 93° schmelzende Dinitroxylol die Constitution 1.3.4.6



war es also das symmetrische Metadinitrometaxylol, so musste das neue die Formel 1.3.4.2 haben



also das benachbarte sein, denn beide lieferten ein und dasselbe Trinitroxylol 1.3.2.4.6



[1]) Ann. Chem. Pharm. 148, pag. 6.

Wie wir weiter unten sehen werden, wurden diese Annahmen auch vollkommen bestätigt.

Die Analysen des neuen Dinitrokörpers ergaben:

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	48.98	48.79	—	pCt.
H	4.08	4.21	—	»
N	14.82	—	14.33	»

Benachbartes Metanitroxylidin 1. 3. 4. 2.

Während das bei 93° schmelzende Dinitroxylol ein bei 123° schmelzendes in dunkelrothen compakten Krystallen krystallisirendes Nitroxylidin liefert, wie es auch Fittig [1]) beschreibt, erhielt ich aus dem Dinitroxylol vom Schmp. 82° durch Reduktion mit Schwefelwasserstoff in alkoholisch ammoniakalischer Lösung ein von demselben ganz verschiedenes aus Alkohol und Ligroïn, wie auch aus Wasser in schönen goldgelben Nadeln krystallisirendes Nitroxylidin vom Schmp. 78°. Es ist bedeutend löslicher in Alkohol wie das andere, ebenso löst es sich in Ligroïn und heissem Wasser, in denen jenes fast unlöslich ist. Die beiden Nitroxylidine können daher, wenn sie im Gemisch vorhanden sind, wie solches aus einem Gemische der beiden Dinitrokörper hervorgeht, recht leicht von einander getrennt werden. Ferner ist zu bemerken, dass das bei 93° schmelzende Dinitroxylol durch Schwefelammonium viel leichter reducirt wird wie das andere, so dass bei einer unvollständigen Reduktion des Gemisches unter Umständen nur das bei 123° schmelzende Nitroxylidin erhalten wird. Es ist daher unter Berücksichtigung dieser Umstände viel bequemer das bei 78° schmelzende Nitroxylidin direkt durch Reduktion des Gemisches darzustellen, als erst die Dinitrokörper zu trennen und dann das betreffende Dinitroxylol zu reduciren.

Die Analyse des bei 78° schmelzenden Nitroxylidins ergab:

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	57.83	57.42	—	pCt.
H	6.02	6.15	—	»
N	16.87	—	16.98	»

Nitroacetxylid.

Das bei 123° schmelzende Nitroxylidin giebt durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid und Umkrystallisiren ein bei 159—160° schmelzendes Acetylderivat in schönen, weissen Nadeln.

[1]) Ann. Chem Pharm. 147, 18.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	
C	57.69	57.53	—	pCt.
H	5.77	5.91	—	»
N	13.46	—	13.63	»

Das bei 78° schmelzende Nitroxylidin gab auf dieselbe Weise ein ganz ähnliches Acetylderivat, jedoch vom Schmp. 149°.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	
C	57.69	57.51	—	pCt.
H	5.77	5.94	—	»
N	13.46	—	13.54	»

Symmetrisches Metadiamidometaxylol 1. 3. 4. 6.

Mit Zinnchlorür und Salzsäure reducirt gab das bei 123° schmelzende Nitroxylidin, nach dem Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff, ein schönes fast weisses Salz des Diamins, aus welchem durch Zersetzen mit Natriumbicarbonat und Ausziehen der wässrigen Lösung vermittelst alkoholfreien Aethers, Trocknen über Chlorcalcium und Verdunsten des Aethers über Schwefelsäure das freie Diamin als etwas bräunliche Masse erhalten wurde, aus welcher durch Sublimation die Base in schönen, reinweissen Krystallen vom Schmp. 104° abgeschieden werden konnte. Zur Controlle wurde das Diamin noch direkt aus dem bei 93° schmelzenden Dinitroxylol und endlich noch aus einem von Nölting und Collin[1]) durch Nitrirung des unsymmetrischen 1. 3. 4. Xylidins erhaltenen, bei 123° schmelzenden Nitroxylidin auf dieselbe Weise dargestellt. Ich erhielt die freie Base mit demselben Schmelzpunkt.

Das salzsaure Salz gab mit Natriumnitrit Bismarkbraun, mit Diazobenzolchlorid ein Chrysoidin, wodurch der Charakter der Base als der eines Metadiamins bestätigt war.

Die Analysen des freien Diamins ergaben:

	Berechnet	Gefunden I.	II.	
C	70.59	70.49	—	pCt.
H	8.82	8.97	—	»
N	20.59	—	—	»

Benachbartes Metadiamidometaxylol 1. 3. 4. 2.

Durch Reduktion des bei 78° schmelzenden Nitroxylidins erhielt ich ein Diamin, welches in schönen, rein weissen Nadeln krystallisirte vom Schmelzpunkt 64°. Doch musste ich zu seiner Darstellung einen

[1]) Diese Berichte XVII, 265.

anderen Weg wie bei dem vorher beschriebenen einschlagen. Es zeigte sich nämlich, dass dieses Nitroxylidin durch Zinnchlorür gar nicht oder wenigstens sehr langsam reducirt wird. Ich wandte deshalb Zinn und Salzsäure an und erhielt auf diese Weise sehr gute Resultate. Ferner konnte ich die freie Base aus dem Salze, welches ich übrigens auch nur wenig brauner als das vorige erhielt, auf dem oben beschriebenen Wege nicht darstellen, ich bekam nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung nur eine schmierige, braune Masse, welche beim Sublimiren auch nichts lieferte. Das salzsaure Salz reinigte ich zuerst vollkommen, indem ich es durch Natriumbicarbonat zersetzte, wie oben mit Aether behandelte und aus der ätherischen Lösung der Base das salzsaure Salz in vollkommen reinem Zustande durch trockenes Salzsäuregas ausfällte. Das noch sorgfältig über Schwefelsäure und Natronkalk getrocknete Salz wurde mit einer grossen Menge stark getrockneter Soda gemischt in ein Glasrohr gebracht und im Wasserstoffstrom auf einem Verbrennungsofen mit sehr kleiner Flamme erhitzt. Ich erwartete eine Sublimation des Diamins, anstatt dessen fand eine Destillation eines anfangs wasserhellen, später wenig gefärbten Oeles statt. Dieses Oel rasch auf ein Uhrglas gebracht und unter den Exsiccator über Schwefelsäure gestellt, hatte sich nach ein paar Tagen in eine wachsartige, wenig gefärbte Masse verwandelt. Dieselbe wurde zwischen Filtrirpapier vollkommen trocken abgepresst und in Ligroïn gelöst. Es krystallisirte in schönen, rein weissen Krystallen das Diamin heraus, welches sich auch nach längerem Stehen im verschlossenen Glase nicht färbte.

Zur Controlle wurde auch direkt aus dem bei 82° schmelzenden Dinitroxylol das Diamin dargestellt, und erhielt ich dasselbe Resultat.

Die Farbenreaktionen mit Natriumnitrit und Diazobenzolchlorid erwiesen auch dieses Diamin, wie zu erwarten war, als ein Metadiamin. Die Farbstoffe dieses Diamins zeigten dunklere Nüanzen wie die des vorigen.

Die Analysen des salzsauren Diamins gaben:

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	45.93	45.74	—	pCt.
H	6.78	6.89	—	»
N	13.35	—	13.48	»

Triamidometaxylol 1. 3. 4. 6. 2.

Aus dem Trinitroxylol, welches aus beiden Dinitroxylolen durch weitere Nitrirung entsteht und nach vollkommener Reinigung den Schmelzpunkt 177° zeigte, wurde durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure das salzsaure Salz des Triamins dargestellt. Ich erhielt

es ebenfalls ganz weiss und bräunte es sich an der Luft nur wenig. Aus dem Salze konnte ich auf dieselbe Weise, wie beim symmetrischen Diamin beschrieben, durch Sublimation die freie Base erhalten, in schönen, weissen Nadeln, welche jedoch mehr Neigung zeigten, sich an der Luft zu bräunen, als dieses bei den Diaminen der Fall war. Schmelzpunktbestimmungen konnten nur constatiren, dass es bis 140° nicht schmilzt, von 140°—150° an sich aber gänzlich zersetzt.

Mit Natriumnitrit gab das Chlorhydrat dieses Triamins eine grünlich braune, mit Diazobenzolchlorid eine schwärzlich rothe Reaktion.

Die Analysen ergaben für die freie Base:

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	63.58	63.35	—	pCt.
H	8.61	8.71	—	»
N	27.81	—	27.86	»

Farbstoffe aus den salzsauren Salzen der beiden Diamine und des Triamins.

Durch Diazotiren mit Natriumnitrit erhielt ich aus den Chlorhydraten dieser Amine gelbbraune Farbstoffe, welche im Seifenbade auf Seide gefärbt sehr verschiedene Nüanzen zeigten:

Der Farbstoff aus dem bei 64° schmelzenden Diamin färbte Seide rothbraun, derjenige aus dem bei 104° schmelzenden gelbbraun und der des Triamins in einem ins Graue spielenden Olive.

Mit Diazobenzolsulfosäure erhielt ich ebenso verschiedene Farbstoffe. Am hellsten gelbroth erschien der Farbstoff aus dem bei 64° schmelzenden Diamin, dunkler derjenige aus dem bei 104° schmelzenden und sehr dunkel schwarzroth der aus dem Triamin.

Auf Seide gefärbt zeigten dieselben gerade das umgekehrte Verhalten. Die dunkelste Färbung ergab der hellste Farbstoff, darauf folgte der aus dem bei 104° schmelzenden Diamin dargestellte und das Triamin gab eine fast rein goldgelbe Färbung. Die Farbstoffe rein darzustellen und näher zu studiren, war mir fürs erste unmöglich, da ich nicht über genügendes Ausgangsmaterial verfügte.

Nitrirung des unsymmetrischen Metaxylidins 1. 3. 4. mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure. Reines aus der Acetverbindung abgeschiedenes Metaxylidin vom Siedepunkte 212° wurde in 8 Theilen concentrirter Schwefelsäure gelöst. Die berechnete Menge concentrirter Salpetersäure (es wurde ein kleiner Ueberschuss genommen) wurde mit noch zwei Theilen Schwefelsäure gemischt, und darauf beide Lösungen bis auf 0° in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz abgekühlt. Die Nitrirung von 250 g Xylidin dauerte circa 24 Stunden und überstieg die Tem-

peratur nie ein Maximum von 5°. Im Durchschnitt betrug sie 2—3°. Die Masse wurde nach 24 Stunden in Wasser gegossen und durch Soda gefällt. Der Niederschlag in Alkohol gelöst gab zuerst bei 123° schmelzendes Nitroxylidin und dann bei 78° schmelzendes, welches durch Umkrystallisiren aus Ligroin gereinigt wurde.

Das niedriger schmelzende Nitroxylidin betrug etwa 10—12 pCt. der Gesammtausbeute. Diese beiden Nitroxylidine erwiesen sich nach Krystallform, Farbe und den anderen Eigenschaften als vollkommen identisch mit den oben beschriebenen aus den beiden Dinitroxylolen dargestellten. Sie bildeten auch dieselben Acetylderivate wie jene.[1])

Eliminirung der Amidogruppe aus den beiden Nitroxylidinen.

Es wurde eine Lösung von ungefähr zwei und ein halb Mal der theoretischen Menge von Aethylnitrit in absolutem Alkohol dargestellt. Eine gewogene Menge concentrirter Schwefelsäure, auf 1 Molekül Nitroxylidin 2 Moleküle H_2SO_4, wurde in etwa das doppelte Volumen absoluten Alkohols gegossen und nach vollkommener Abkühlung zur Aethylnitritlösung gebracht. In diese auf 0° gekühlte Lösung wurde das fein geriebene Nitroxylidin gegeben. Nach einiger Zeit wurde die Masse auf dem Wasserbade gekocht, bis die Stickstoffentwicklung aufhörte, der Alkohol zum grössten Theil abdestillirt und das Nitroxylol mit Wasserdampf übergetrieben. Darauf wurde das Nitroxylol mit Salzsäure und dann mit Natronlauge gereinigt, zur Entfernung des eventuell unveränderten Nitroxylidins und des, in diesem Falle übrigens nur spurweise gebildeten Nitroxylenols, sowie des Aethers desselben, und in Aether gelöst. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium wurde der Aether abdestillirt und das Nitroxylol fraktionirt. Die Eliminirung ging auf diese Weise ausgezeichnet und gab sehr gute Ausbeute.

Nitrometaxylol 1. 3. 4.

Aus dem bei 123° schmelzenden Nitroxylidin erhielt ich ein Nitroxylol, welches bei 238° destillirte; der Siedepunkt-Thermometer im Dampf bei 744 mm Barometerstand betrug 245.5°, das specifische Gewicht bei 15° 1.135. Dieses Nitroxylol entsprach genau dem von Tawildarow[2]) und Harmsen[3]) beschriebenen unsymmetrischen Nitroxylol von der

---

[1]) Collin und ich (loco citato) hatten nur eine kleine Menge Metaxylidin nitrirt, so dass das isomere von Herrn Grevingk entdeckte Nitroxylidin uns entging, da es beim Umkrystallisiren in den Mutterlaugen bleibt.

Nölting.

[2]) Zeitschrift für Chemie 1870, 418.

[3]) Diese Berichte XIII, p. 1558.

Constitution 1. 3. 4., woraus dann für das bei 123° schmelzende Nitroxylidin nothwendiger Weise, sowie für das Dinitroxylol Schmelzpunkt 93° und das Diamin Schmelzpunkt 104° die Constitution 1. 3. 4. 6. folgt.

Die Analyse gab:

	Berechnet	Gefunden
N	9.27	9.31 pCt.

Dies Resultat stimmt mit dem von Fittig, Ahrens und Matheides erhaltenen überein (Ann. Chem. Pharm. CXLVII, S. 18.).

Benachbartes Nitrometaxylol 1. 3. 2.

Das Nitroxylidin vom Schmelzpunkte 78° lieferte ein Nitroxylol, welches bei 223—224° überdestillirte und im Dampfe bei 744 mm Barometerstand einen Siedepunkt von 225° zeigte. Specifisches Gewicht bei 15° 1.112. Da dieses Nitroxylol aus einem Nitroxylidin dargestellt war, welches die Nitro- und Amido-Gruppe in der Metastellung zu einander hatte, was durch die Reaktionen des bei 64° schmelzenden Diamins bewiesen war, und das andere bei 123° schmelzende Nitroxylidin die Constitution 1. 3. 4. 6. besass, so musste für das bei 78° schmelzende Nitroxylidin, sowie für das Dinitroxylol Schmelzpunkt 82° und das Diamin Schmelzpunkt 64° die Constitution 1. 3. 4. 2. folgen, mithin für das Nitroxylol die Constitution 1. 3. 2.

	Berechnet	Gefunden
N	9.27	9.38 pCt.

Unsymmetrisches Metaxylidin 1. 3. 4.

Das unsymmetrische Metanitroxylol gab bei der Reduktion mit Eisen und Essigsäure ein Xylidin, welches bei 212° destillirte. Der Siedepunkt im Dampf bei 744 mm Barometerstand war 215°. Es war somit identisch mit dem Xylidin, welches ich zur Nitrirung benutzt hatte, dem von Hofmann[1]) und Schmitz[2]) beschriebenen *unsymmetrischen Metaxylidin.*

Die Analyse gab:

	Berechnet	Gefunden
N	11.57	11.63 pCt.

Benachbartes Metaxylidin 1. 3. 2.

Das benachbarte Nitrometaxylol gab mit Eisen und Essigsäure reducirt ein Xylidin, das bei 211—212° destillirte, und das im Dampf einen Siedepunkt von 214.5° zeigte.

---

[1]) Diese Berichte IX, 1295.

[2]) Ann. Chem. Pharm. Bd. 193, 177.

Die Analysen dieses Xylidins ergaben:

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	79.34	79.15	—	pCt.
H	9.09	9.24	—	»
N	11.57	—	11.65	»

Es muss identisch sein mit dem benachbarten Metaxylidin von Schmitz, dessen Acetderivat letzterer aber aus Mangel an Material nicht darstellen konnte.[1])

Acetxylid 1. 3. 4.

Das Xylidin vom Siedepunkt 215° (i. D.) gab ein Acetxylid vom Schmelzpunkt 128° in schönen, weissen Nadeln.

Acetxylid 1. 3. 2.

Das bei 214.5° (i. D.) siedende Xylidin gab ein ebenfalls in weissen Nadeln krystallisirendes, aber bei 174° schmelzendes Acetxylid.

Mülhausen i. E., Ecole de Chimie, October 1884.

---

530. Max Philip und Arthur Calm: Ueber Derivate des Paraoxydiphenylamins.

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

Paraoxydiphenylamin entsteht, wie der eine von uns[2]) C. gezeigt hat in sehr guter Ausbeute bei der Einwirkung von Anilin auf Hydrochinon. Wir haben das weitere Studium des Paraoxydiphenylamins aufgenommen und eine Anzahl von Derivaten dieses Körpers dargestellt, und möchten dieselben im Folgenden kurz beschreiben.

Zur Darstellung des Körpers erhitzten wir Hydrochinon mit Chlorcalcium-anilin durch 10 Stunden auf 250—260°. Bei der Reinigung des für unsere Versuche dargestellten Ausgangsmaterials haben wir einige Erfahrungen gesammelt, welche geeignet sind das Arbeiten mit dem Oxykörper zu erleichtern. Das Reaktionsprodukt von Hydrochinon und Anilin wird zunächst in Salzsäure gelöst und die filtrirte

---

*) Siehe Seite 2380.

[1]) Das benachbarte Nitrometaxylol und das entsprechende Xylidin sind von Forel und mir auch direkt aus Metaxylol erhalten worden. Nölting.

[2]) Diese Berichte XVI, 2799.

Flüssigkeit mit Natriumacetatlösung gefällt. Das in gelblichen Blättchen sich abscheidende Paraoxydiphenylamin wird abgepresst und getrocknet. Ist das Reaktionsprodukt so weit, so erweist es sich zweckmässiger, dasselbe zu seiner Reinigung im Wasserstoffstrome zu destilliren, anstatt wie früher empfohlen eine successive Krystallisation aus Benzol, Benzol-Ligroïn u. s. w. folgen zu lassen. Bei der Destillation geht zunächst mit beigemengt gewesenes Anilin über, dann folgt über 340° ein schwach gelblich gefärbtes, stark lichtbrechendes Oel, welches beim Erkalten zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrte. Die Wiederholung dieser Operation und ein schliessliches Umkrystallisiren aus Benzol lieferten das Paraoxydiphenylamin im Zustande grosser Reinheit.

Wir haben zur Charakterisirung der Oxybase sowohl Salze, als Alkyl-Säure- und Nitroderivate dargestellt. Die Abkömmlinge des Oxydiphenylamins, welche Alkoholradikale substituirt enthalten, mussten wegen ihrer Beziehungen zu den bekannten alkylirten Derivaten des Diphenylamins (Methyldiphenylamin u. s. w.) von Interesse sein.

Bromwasserstoffsaures Paraoxydiphenylamin, $C_{12}H_{11}NO.HBr$.

Paraoxydiphenylamin wird in natriumtrocknem Benzol gelöst und Bromwasserstoff[1]) in die mit Eiswasser gekühlte Substanzlösung eingeleitet. Das Bromhydrat schied sich theils in Form einer compakten röthlichen Masse, theils in Form schwach röthlich gefärbter Nädelchen ab.

Das Hydrobromid muss wegen seiner leichten Zersetzlichkeit sehr rasch analysirt werden.

Brombestimmung:

0.3085 g Substanz lieferten

0.219 g Bromsilber entsprechend 0.0932 g Brom.

	Berechnet	Gefunden
Br	30.07	30.26 pCt.

Das bromwasserstoffsaure Paraoxydiphenylamin bildet wie schon erwähnt, schwach gefärbte Krystallnadeln. An der Luft färbt es sich bald bläulichgrün wie das Chlorhydrat; durch Wasser wird es rasch zersetzt.

---

[1]) Wir stellten Bromwasserstoffgas dar, indem wir eine gewisse Quantität Phosphorsäureanhydrid in einen mit Ableitungsrohr versehenen Kolben brachten und langsam eine concentrirte wässerige Bromwasserstoffsäure (specifisches Gewicht 1.49) eintropfen liessen. Wenn die Reaktion schwächer wurde, erhitzten wir den Kolben. Das reichlich entstehende Gas wurde durch mehrere Chlorcalciumröhren geleitet.

Nitrosoparaoxydiphenylamin,

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\ N\begin{cases}NO\\ C_6H_5\end{cases}\end{cases} = C_{12}H_{10}N_2O_2.$$

1 Molekül Paraoxydiphenylamin wurde in 1 Molekül Salzsäure gelöst und mit einer sehr verdünnten Lösung von 1 Molekül Natriumnitrit in Wasser unter Eiskühlung versetzt. Wenn richtig gearbeitet und starke Verdünnung (1 : 200) eingehalten wird, scheidet sich das Nitrosoprodukt aus der Lösung allmählich in schwach gelblich gefärbten Krystallblättchen ab.

Wie die Analyse zeigt enthält das Nitrosoparaoxydiphenylamin, wie nach dem bei der Darstellung angewandten Mengenverhältniss nicht anders zu erwarten war, nur eine Nitrosogruppe.

Stickstoffbestimmung:

0.221 g Substanz lieferte 26.25 ccm Stickstoff bei 13° und 728 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	13.08	13.44 pCt.

Das Nitrosoparaoxydiphenylamin bildet aus verdünnter salzsaurer Lösung krystallisirt gelbe Krystallblättchen. Aus wässerigem Aceton oder Alkohol krystallisirt es in Nädelchen, aus Benzolligroïn in schönen rothen Täfelchen.

Beim Stehen an der Luft färbt es sich dunkler und schmilzt nicht ganz unzersetzt bei 95°.

Das Nitrosoparaoxydiphenylamin ist leicht löslich in Benzol, Alkohol, Aether, Eisessig und Ligroïn, sehr leicht löslich in Aceton. Der Körper verhält sich wie ein Nitrosamin, er liefert mit Phenol und Schwefelsäure die Liebermann'sche Reaktion, indem hierbei zunächst eine blauviolette Färbung, auf Zusatz von Kali aber Umschlag in Grünfärbung eintritt.

Methyläther des Methylparaoxydiphenylamins, (Dimethylparaoxydiphenylamin),

$$C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\ N\begin{cases}CH_3\\ C_6H_5\end{cases}\end{cases} = C_{14}H_{15}NO.$$

1 Molekül Paraoxydiphenylamin wurde mit 2 Molekülen Jodmethyl und 2 Molekülen Aetzkali unter Zusatz von wenig Methylalkohol 2—3 Stunden auf 120—130° erhitzt. Das Versuchsrohr enthielt neben einer weissen krystallinischen Masse ein dunkel gefärbtes Oel. Der Rohrinhalt wurde mit Wasser und etwas Natonlauge versetzt und das

Oel mit Aether extrahirt. Aus der ätherischen Lösung blieb nach dem Verdunsten des Aethers ein grünlich gefärbtes Oel zurück, das zur Reinigung in wenig Benzol gelöst und mit wenig Ligroïn bis zur eintretenden Fällung versetzt wurde.

Nach dem Verdampfen der nun abgegossenen Lösung hinterblieb ein bräunliches Oel, das im Wasserstoffstrome destillirt wurde.

Die Analyse bewies das Vorliegen eines dimethylirten Paraoxydiphenylamins.

0.1805 g Substanz lieferten
0.524 g Kohlensäure entsprechend 0.1429 g Kohlenstoff und
0.115 g Wasser » 0.0128 g Wasserstoff.

	Berechnet	Gefunden
C	79.17	78.87 pCt.
H	7.04	7.09 »

Das Dimethylparaoxydiphenylamin bildet frisch destillirt ein schwach gelblich gefärbtes Oel von geranien- oder veilchenähnlichem Geruch. Sein Siedepunkt liegt bei 313°.

An der Luft bräunt sich die Substanz rasch. Der Aether ist in Natronlauge unlöslich, enthält also keine Hydroxylgruppe mehr wie das Paraoxydiphenylamin. Er verhält sich wie eine tertiäre Base der aromatischen Reihe und liefert beim Erhitzen mit Benzotrichlorid und Chlorzink einen grünen Farbstoff.

Aethyläther des Paraoxydiphenylamins, (Diäthylparaoxydiphenylamin),

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} OC_2H_5 \\ N\left\langle\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right. \end{matrix}\right. = C_{16}H_{19}NO.$$

Die Darstellung dieser Verbindung geschah ganz ähnlich wie die des Methyläthers.

Der Aethyläther stellt ein schwach gefärbtes Oel vor, welches sich an der Luft bräunt und einen geranien- bis veilchenähnlichen Geruch besitzt. Sein Siedepunkt liegt zwischen 318 und 320°. In Natronlauge ist der Aethyläther unlöslich.

Elementaranalyse:
0.2340 g Substanz lieferten
0.6790 g Kohlensäure entsprechend 0.1852 g Kohlenstoff und
0.1605 g Wasser » 0.0178 g Wasserstoff.

	Berechnet	Gefunden
C	79.67	79.14 pCt.
H	7.88	7.61 »

Isobutyläther des Paraoxydiphenylamins, (Monobutylparaoxydiphenylamin),

$$C_6H_4 \begin{cases} OC_4H_9 \\ N \begin{cases} H \\ C_6H_5 \end{cases} \end{cases} = C_{16}H_{19}NO.$$

1 Molekül Paraoxydiphenylamin wurde im Rohr mit 2 Molekülen Isobutyljodid und 2 Molekülen Aetzkali und etwas Isobutylalkohol 6 Stunden lang auf 150° erhitzt. Das Aussehen des Rohrinhaltes war ähnlich wie bei den andern Aethern und die Behandlung eine analoge.

Jedoch unterscheidet sich der Isobutyläther durch seinen Aggregatzustand vom Methyl- und Aethyläther. Der Rückstand des mit Aether extrahirten Theiles des Rohrinhaltes erstarrt zu einer blättrig krystallinischen, bräunlichen Masse. Diese wurde mit wenig Benzol gelöst und Ligroïn hinzugesetzt bis eine Trübung entstanden war und sich noch Verunreinigungen abschieden.

Aus der abfiltrirten Lösung schieden sich beim freiwilligen Eindunsten quadratische schwach bräunlich gefärbte Blättchen ab. Durch Umkrystallisiren aus heissem Ligroin oder verdünntem Alkohol werden sie rein und nur sehr wenig gelblich gefärbt erhalten.

Die Analyse stimmte auf die Formel $C_{16}H_{19}NO$. Der Aether enthält nur eine Butylgruppe, und zwar am Hydroxyl, da er in Natronlauge unlöslich ist.

0.1780 g Substanz lieferten

0.5198 g Kohlensäure entsprechend 0.1416 g Kohlenstoff und 0.125 g Wasser entsprechend 0.014 g Wasserstoff.

	Berechnet	Gefunden
C	79.67	79.55 pCt.
H	7.88	7.87 »

Der Isobutyläther ist leicht löslich in Benzol, Alkohol, Aether und auch in Ligroin, dagegen unlöslich in Natronlauge. Schmelzpunkt 68°.

Formylparaoxydiphenylamin, $C_{12}H_{10}NO(COH)$.

Paraoxydiphenylamin wurde mit überschüssiger Ameisensäure und etwas ameisensaurem Natrium 2—3 Stunden rückfliessend über freiem Feuer gekocht, wobei die Lösung bald eine röthliche Farbe annahm. Nach dem Erkalten und Zusatz von Sodalösung bis zum Neutralisationspunkt schied sich eine erstarrende röthlich gefärbte Masse ab. Diese wurde abfiltrirt, abgepresst und getrocknet und aus heissem Benzol oder Alkohol umkrystallisirt.

Die Analyse zeigt, dass die Monoformylverbindung $C_{13}H_{11}NO_2$ entstanden war.

0.1830 g Substanz lieferten

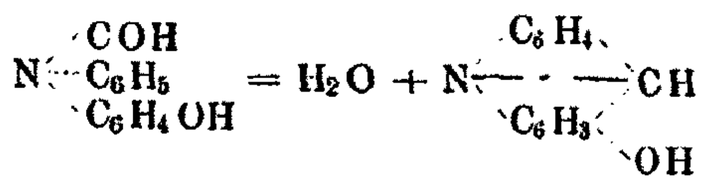
0.4915 g Kohlensäure entsprechend 0.1338 g Kohlenstoff und 0.086 g Wasser entsprechend 0.0095 g Wasserstoff.

	Berechnet	Gefunden
C	73.24	73.11 pCt.
H	5.16	5.19 »

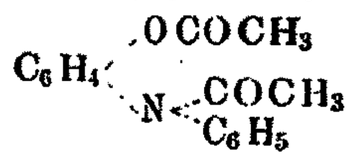
Formoparaoxydiphenylamin bildet aus heissem Alkohol krystallisirt weisse Nädelchen, ist löslich in Aether, heissem Benzol und Eisessig, leicht löslich in heissem Alkohol. Schmelzpunkt 178°.

Bekanntlich liefert das Formodiphenylamin nach Bernthsen und Bender[1]) beim Erhitzen mit Chlorzink: Acridin nach der Gleichung:

Das Formyloxydiphenylamin (und ähnliche constituirte Verbindungen, wie Acetyloxydiphenylamin etc.) dürfte bei einer ähnlichen Behandlung mit Chlorzink hydroxylirte Acridinderivate liefern; Formoxydiphenylamin, z. B. Oxyacridin im Sinne der folgenden Gleichung:



Diacetylparaoxydiphenylamin:



$= C_{16}H_{15}NO_3$.

1 Molekül Paraoxydiphenylamin wurde mit 2 Molekülen Essigsäureanhydrid und 1 Molekül geschmolzenem Natriumacetat 2 Stunden lang im Oelbade am Rückflusskühler auf 130—140° erhitzt. Die Reaktionsmasse wurde mit Wasser auf dem Wasserbade erwärmt und Sodalösung bis zur Neutralisation der Essigsäure hinzugefügt. Der feste gelbliche Rückstand wurde abfiltrirt, getrocknet und aus Benzol-Ligroin krystallisirt. Die schwach gelblich gefärbten Krystalle schieden sich beim nochmaligen Umkrystallisiren als grosse wasserhelle, anscheinend monokline Prismen mit Pyramide ab.

Die Analyse ergab, dass Diacetylparaoxydiphenylamin entstanden war.

---

[1]) Diese Berichte XVI, 1802 und 1971.

0.230 g Substanz lieferten

0.6080 g Kohlensäure entsprechend 0.166 g Kohlenstoff und 0.1200 g Wasser entsprechend 0.0130 g Wasserstoff.

	Berechnet	Gefunden
C	71.38	71.24 pCt.
H	5.58	5.71 »

Das Diacetyloxydiphenylamin ist leicht löslich in warmem Benzol, Alkohol in Aether und Eisessig. Schmelzpunkt 120°.

Dibenzoylparaoxydiphenylamin,

$$C_6H_4\begin{cases} OCOC_6H_5 \\ N\begin{cases} COC_6H_5 \\ C_6H_5 \end{cases} \end{cases} = C_{26}H_{19}NO_3.$$

1 Molekül Paraoxydiphenylamin wurde mit 2 Molekülen Benzoylchlorid 2 Stunden lang mit Kühler im Oelbad auf 120—130° erhitzt. Es entstand eine grüne ölige Masse, die beim Erkalten erstarrte. Dieselbe wurde mit Sodalösung digerirt bis alle Säure neutralisirt war. Das Produkt wurde nun aus siedendem Alkohol umkrystallisirt.

Die Analyse zeigte, dass eine Dibenzoylverbindung entstanden war.

I. 0.2145 g Substanz lieferten 0.6235 g Kohlensäure entsprechend 0.1701 g Kohlenstoff und 0.099 g Wasser entsprechend 0.011 g Wasserstoff.

II. 0.2315 g Substanz lieferten 0.6735 g Kohlensäure entsprechend 0.1837 g Kohlenstoff und 0.1020 g Wasser entsprechend 0.0113 g Wasserstoff.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
C	79.39	79.25	79.35 pCt.
H	4.83	5.12	4.88 »

Das Dibenzoyloxydiphenylamin bildet compakte, schwach gelblich gefärbte kleinprismatische Krystalle, ist schwer löslich in kaltem, löslich in heissem Alkohol, leichter in Eisessig, Benzol und Aether. Schmelzpunkt 175°.

Dinitrodibenzoylparaoxydiphenylamin,
$C_{26}H_{17}NO_3(NO_2)_2$.

In Eisessig gelöstes Dibenzoylparaoxydiphenylamin wurde unter Kühlung in rauchende Salpetersäure, die ebenfalls mit Eisessig verdünnt war, eingetragen, wobei sich die Lösung roth färbte. Nach kurzem Stehen wurde auf dem Wasserbade noch einige Minuten auf 45—50° erwärmt,

bis schwach rothe Dämpfe entwichen, dann abgekühlt und in Wasser gegossen, wobei sofort eine massenhafte körnig flockige Ausscheidung von schwach gelblicher Farbe entstand. Das Produkt wurde schliesslich aus Eisessig umkrystallisirt und lieferte kleine schwach gefärbte Kryställchen oder ein Krystallpulver. Der Analyse nach war ein Dinitrokörper entstanden.

0.162g Substanz lieferten 0.385 g Kohlensäure entsprechend 0.105 g Kohlenstoff und 0.063 g Wasser entsprechend 0.007 g Wasserstoff; ferner

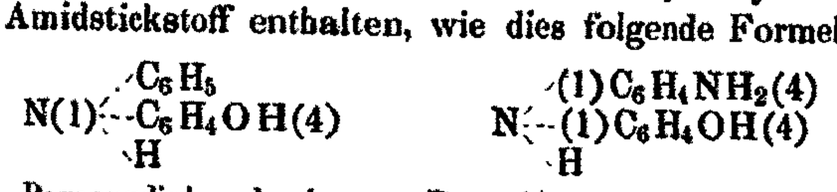
0.2260 g Substanz lieferten 18.5 ccm Stickstoff.

	Berechnet	Gefunden
C	64.60	64.81 pCt.
H	3.52	4.26 »
N	8.69	9.17 »

Dinitrodibenzoylparaoxydiphenylamin bildet eine schwach gelblich gefärbte Krystallmasse, ist leicht löslich in warmem, schwerer in kaltem Eisessig, ziemlich in Aether und warmem Benzol, sehr schwer in kaltem und warmem Alkohol löslich. Schmelzpunkt 194—195°. Beim Kochen mit sehr concentrirter Kali- oder Natronlauge färbt sich die Substanz roth, das entstandene Produkt wurde aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure als rothbrauner, flockiger Niederschlag gefällt.

In dem Filtrat befand sich Benzoësäure, welche durch die Eisenreaktion nachgewiesen wurde. Der oben erwähnte Niederschlag war möglicherweise Dinitroparaoxydiphenylamin — wenigstens ähnelte er äusserlich auch einem durch direkte Nitrirung der Oxybase erhaltenen Produkte — doch wurde der Körper vorderhand nicht weiter studirt.

Von anderen Derivaten des Paraoxydiphenylamins hätten besonders diejenigen Interesse, welche in dem nicht hydroxylirten Phenylrest einen Amidstickstoff enthalten, wie dies folgende Formeln zeigen:



Paraoxydiphenylamin. Paramido-paraoxydiphenylamin.

Diese Amido-Oxyderivate stehen offenbar in nächster Beziehung zu den von O. N. Witt und H. Köchlin entdeckten »Indophenolen«, welche Körperklasse in neuerer Zeit vielfach Bearbeitung[1]) erfahren hat.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Universitätslaboratorium Zürich, Juli 1884.

---

[1]) Diese Berichte XVI, 2856; XVII, 76 u. a. a. O.

531. H. Klinger und R. Pitschke: Ueber Oxydation von *p*-Toluidin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

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

Vor einiger Zeit wurde gezeigt, dass durch Einwirkung methylalkoholischen Natrons auf *p*-Nitrotoluol ein amorphes rothes Toluylen-azoxy-tolyl, $(C_7H_6 \cdots N_2O \cdots C_7H_7)_n$ entsteht und dass aus diesem mittelst Zinn und Salzsäure neben *p*-Toluidin ein Toluylenamin $(C_7H_6NH_2)_n$ — wahrscheinlich Diamido-phenyltolylmethan, $CH_2\left\{\begin{matrix}C_6H_4NH_2\\C_7H_6NH_2\end{matrix}\right.$ — erhalten werden kann.[1])

Nun hatten andererseits Barsilowsky[2]) und etwas später W. H. Perkin[3]) aus *p*-Toluidin durch Oxydation — der eine mit alkalischem Ferridcyankalium, der andere mit Chromsäure — eine Substanz gewonnen, welche, besonders nach der Beschreibung von Barsilowsky, zu einer der oben erwähnten Verbindungen, dem Toluylen-azoxy-tolyl oder dem Toluylenamin, in naher Beziehung zu stehen schien; vielleicht so, dass hier ein Toluylen-azo-tolyl, $(C_7H_6 \cdots N_2 \cdots C_7H_7)_n$, oder ein Azotoluylen, $(C_7H_6N)_n$, oder ein Amidoazotoluylen, zum Beispiel:

$$C_{28}H_{28}N_4 = CH_2\left\{\begin{matrix}C_6H_4NH_2 & & H_2NC_6H_4\\C_7H_6 \cdots N_2 \cdots & & C_7H_6\end{matrix}\right\}CH_2,$$

vorlag; um dies zu entscheiden, haben wir die folgende Untersuchung unternommen.

Nach den von Barsilowsky und von Perkin beigebrachten Krystallmessungen und nach einer von Barsilowsky angestellten Vergleichung[4]) ist kaum zu bezweifeln, dass die genannten Oxydationsmittel aus *p*-Toluidin das nämliche Produkt erzeugen. Trotzdem weichen die Angaben der beiden Chemiker über dessen Eigenschaften in vielen Punkten von einander ab. Während Barsilowsky über Zusammensetzung und Constitution der fraglichen Substanz nicht recht schlüssig wird und diese bald als ein polymeres Azotoluol, z. B.

$$\begin{matrix}C_7H_7 \cdots N \cdots N \cdots C_7H_7\\ \vdots \qquad \vdots\\ C_7H_7 \cdots N \cdots N \cdots C_7H_7\end{matrix},$$

---

*) Siehe Seite 2380.

[1]) Diese Berichte XVI, 941.

[2]) Diese Berichte XI, 2153; Ann. Chem. Pharm. 207, 102; vergl. auch diese Berichte VI, 1209.

[3]) Chem. Soc. J. 1880, 546; diese Berichte XIII, 1874.

[4]) Diese Berichte XIV, 2073.

bald als ein Polydehydroazotoluol, z. B.

$$\begin{array}{l} C_7H_6 \cdots N_2 \cdots C_7H_7 \\ \vdots \\ C_7H_6 \cdots N_2 \cdots C_7H_7 \end{array},$$

betrachtet, ist sie nach Perkin ein Tritoluylentriamin, $(C_7H_6)_3N_3H_3$.

Wir haben es also nach Barsilowsky mit einem Azokörper, nach Perkin mit einer schwachen Base zu thun, von deren Salzen allerdings nur das Chloroplatinat dargestellt werden konnte. Eigenthümlicher Weise hat jeder von ihnen gerade das übersehen, was dem andern für die Beurtheilung der Constitution als besonders wichtig erschien, und so tritt der Fall ein, das Beide Recht haben; insofern nämlich, als hier eine Azoamidoverbindung vorliegt, an deren Bildung *p*-Toluidin und eine mit Leukanilin homologe Substanz betheiligt sind.

Die Oxydation des *p*-Toluidins haben wir mit Ferridcyankalium ausgeführt; sie verläuft im wesentlichen nach den Gleichungen:

$$2SO_4H_2(NH_2C_7H_7)_2 + 8feK_3(CN)_6 + 12KHO = 8feK_4(CN)_6 + 2SO_4K_2 + 12H_2O + C_{28}H_{28}N_4$$

und

$$SO_4H_2(NH_2C_7H_7)_2 + 4feK_3(CN)_6 + 6KHO = 4feK_4(CN)_6 + SO_4K_2 + 6H_2O + C_{14}H_{14}N_2.$$

Wir wollen im Folgenden nicht auf die Einzelheiten der von uns oft wiederholten Versuche eingehen; dieselben sollen, ebenso wie die analytischen Belege, in einer demnächst erscheinenden ausführlicheren Abhandlung mitgetheilt werden. Nur sei bemerkt, dass es zweckmässig ist, Toluidinsulfat und Ferridcyankalium-Kalihydrat bei Temperaturen nicht über 60° und in verdünnten Lösungen auf einander einwirken zu lassen; für 100 g Toluidin haben wir im Ganzen circa 15 Liter Wasser gebraucht. Das mit Wasser, Alkohol und Ligroin ausgewaschene resp. ausgekochte Oxydationsprodukt wird aus heissem Benzol oder Toluol umkrystallisirt und so in prachtvollen granatrothen glänzenden Krystallen erhalten; grössere Krystalle sehen fast schwarz aus und besitzen einen grünlichen Reflex; an den Kanten sind sie durchscheinend roth. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $(C_7H_7N)_n$, also derjenigen, welche Perkin und, bis zum Schlusse seiner Abhandlung, auch Barsilowsky annimmt. Die Krystallmessungen, für welche wir Herrn Dr. Hintze zu grossem Danke verpflichtet sind, stimmen mit den von Barsilowsky und von Perkin angeführten vollkommen überein. Das Schmelzen wurde von uns bei 220—225° beobachtet (Perkin 216—220°; Barsilowsky 244—245°).

Im Allgemeinen können wir also Barsilowsky's Angaben über die Oxydation mit Ferridcyankalium bestätigen. Auch die schon von ihm beschriebene Hydrazoverbindung, $C_{28}H_{30}N_4$, haben wir auf dieselbe Weise wie er, mittelst Schwefelammonium erhalten. Sie ist indessen nach einmaligem Umkrystallisiren noch nicht rein; die glänzend-

weissen Krystallflitter enthalten noch Schwefel, der sich nach einiger Zeit aus ihnen absondert und dann beim Umkrystallisiren zurückbleibt; die schwefelfreie Substanz schmilzt bei 157—160° und verwandelt sich viel schneller wie die schwefelhaltige in die ursprüngliche rothe Verbindung zurück. Wenn letztere nun hierdurch als Azoverbindung charakterisirt ist, so lassen sich doch auch ihre basischen Eigenschaften keineswegs verkennen. In reinem Wasser ist sie geradezu unlöslich; von schwach angesäuertem dagegen wird sie, besonders bei Gegenwart von Alkohol, leicht zu intensiv violettroth gefärbten Lösungen aufgenommen. Aus diesen lässt sich durch Alkalien die ursprüngliche Verbindung wieder abscheiden; Herr Dr. Hintze war so freundlich, dies auch durch Krystallmessungen zu bestätigen.

In fester Form, als dunkelviolette oder cantharidenglänzende krystallinische Niederschläge, erhielten wir die Salze, indem wir die Benzollösung der rothen Substanz mit verdünnter wässriger Säure schüttelten; auf diese Weise wurden das salzsaure und jodwasserstoffsaure Salz, das Sulfat, Nitrat (violette breite Nadeln), Acetat, Tartrat und Pikrat dargestellt. Jedoch zersetzen sich diese Niederschläge zum Theil beim Auswaschen und beim Trocknen. Wir versuchten nun auf folgende Weise wenigstens das Chlorhydrat in analysirbarem Zustande zu erhalten. Die rothe Substanz wurde mit Alkohol möglichst fein verrieben; dann fügten wir die zum Lösen gerade hinreichende Menge mässig concentrirter Salzsäure hinzu und liessen hierauf im Vacuum über Natronkalk verdunsten.

Das so bereitete Salz krystallisirt in glänzenden violetten Schuppen; es löst sich in Wasser und Alkohol leicht mit intensiv violettrother Farbe und besitzt die Zusammensetzung $C_{28}H_{28}N_4$, $2HCl$.[1]) Wenn man vorsichtig und schnell gearbeitet hat, so enthält es kein salzsaures Toluidin.

Auch aus diesen festen Salzen lässt sich durch Alkalien die ursprüngliche Verbindung wieder abscheiden; diese bekundet überdies ihren basischen Charakter auch dadurch, dass sie sich mit Jodmethyl zu einem violettschwarzen krystallinischen Jodhydrate vereinigt.

Erscheint nun hiernach die rothe Substanz als eine Azodiamidoverbindung $C_{28}H_{24}(NH_2)_2N_2$, so besteht sie doch keineswegs, wie wir anfangs vermutheten, aus einem Amidoazotoluylen:

$$C_{14}H_{12}(NH_2)\text{---}N_2\text{---}C_{14}H_{12}(NH_2) \quad \text{(s. o.)},$$

sondern sie gehört, wie aus den folgenden Beobachtungen hervorgehen wird, zur Klasse der sogenannten gemischten Azoverbindungen.

Unter den verschiedensten Umständen wird nämlich der Azodiamidokörper durch einen Ueberschuss an Salzsäure zersetzt und hierbei

[1]) Nach einem unserer Versuche ist es wahrscheinlich, dass auch das basische Salz, $C_{28}H_{28}N_4$, HCl, existirt.

entsteht stets, neben nicht untersuchten schwarzen und gelben Produkten, salzsaures *p*-Toluidin. So bei der oben beschriebenen Darstellung des salzsauren Salzes; beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Benzollösung der rothen Substanz; beim Eindampfen ihrer salzsauren Lösung u. s. w.

Wallach und Kölliker aber haben vor Kurzem gezeigt, dass *Amidoazobenzol*, $C_6H_5N_2C_6H_4(NH_2)$, *unter dem Einfluss wässriger* Salzsäure ungemein schnell zerfällt und zwar wesentlich in Anilin, Phenylendiamin und gechlorte Hydrochinone.[1]) In ähnlicher Weise verhält sich auch, wie Wallach[2]) schon früher nachgewiesen hatte, Phenolazo-*p*-Amidotoluol, $C_7H_6(NH_2)\cdots N_2\cdots C_6H_4(OH)$; aus diesem entstehen beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure Toluylendiamin, *p*-Amidophenol und eine Substanz, die in ihrem Verhalten den gechlorten Hydrochinonen vollständig gleicht.

Auch wir hatten es mit der Spaltung eines Amidoazokörpers durch Salzsäure zu thun, und da bei derselben sich *p*-Toluidin bildete, mussten wir annehmen, die Gruppe $\cdots N_2\cdots C_7H_7$ sei schon in ihm enthalten. Es war bei der Oxydation von *p*-Toluidin wahrscheinlich zuerst eine Base $C_{21}H_{23}N_3 = C_{21}H_{17}(NH_2)_3$ gebildet worden und diese hatte sich dann — vielleicht auch schon im Moment ihrer Entstehung — mit einem Molekül Toluidin unter Verlust von Wasserstoff zu $C_{21}H_{17}(NH_2)_2\cdots N\equiv N\cdots C_7H_7$ vereinigt.

Aus einer so konstituirten Verbindung aber müssen sich durch energische Reduktion *p*-Toluidin und die Base $C_{21}H_{23}N_3$ zurückbilden lassen. In der That haben wir diese beiden aus der rothen Substanz erhalten, indem wir die alkoholisch-salzsaure Lösung der letzteren zuerst mit Zinnchlorür und dann noch eine Zeit lang mit Zinn- und Salzsäure behandelten. Weil Vorversuche gezeigt hatten, dass hierbei eine sich sehr schnell oxydirende Leukobase entsteht, concentrirten wir die vom Zinn durch Schwefelwasserstoff befreiten farblosen Lösungen im Schwefelwasserstoffstrom unter stark vermindertem Druck und liessen sie dann im Vacuum über Natronkalk erkalten. Es scheiden sich entweder wohlausgebildete, fast farblose Prismen oder feine weisse Nadeln ab; sie wurden schnell mit Alkohol gewaschen und im Vacuum auf Porzellan getrocknet. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{21}H_{23}N_3$, $3HCl + H_2O$. Im Wasserstoffstrom verlieren sie bei 140—150° das Krystallwasser, gleichzeitig aber auch einen Theil ihres Chlorwasserstoffs. Im trocknen Zustand sind sie ziemlich luftbeständig, im feuchten färben sie sich sehr schnell violettroth. Ihre wässrige Lösung nimmt an der Luft fast momentan eine violettrothe Färbung an.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 395.

[2]) Diese Berichte XV, 2829.

Die freie Base $C_{21}H_{23}N_3$ besteht aus feinen weissen Blättchen, die sich sehr schnell röthlich färben. Sie schmilzt bei 150°, nachdem sie sich schon vorher dunkel gefärbt hat; in kaltem Alkohol ist sie sehr leicht löslich; auch von heissem Wasser und heisser Natronlauge wird sie aufgenommen und krystallisirt aus ihnen beim Erkalten. Aus der alkalischen Lösung scheidet sich bei Luftzutritt nach und nach, auf Zusatz von Ferridcyankalium sofort ein braunrother Niederschlag ab; letzteren Falls entwickelt sich ein intensiver Isonitrilgeruch.

Schon hierdurch unterscheidet sich die Base $C_{21}H_{23}N_3$, die wir vorläufig *p*-Leukotoluidin nennen wollen, von der vorher beschriebenen Hydrazoverbindung $C_{28}H_{30}N_4$; denn diese löst sich nicht in Natronlauge und wird von alkalischem Ferridcyankalium selbst in der Hitze nur oberflächlich rothgelb gefärbt. Besonders auffallend wird die Verschiedenheit dieser Basen durch folgenden Versuch illustrirt. In kalter concentrirter Schwefelsäure löst sich Leukotoluidin zu einer fast farblosen Flüssigkeit und ebenso die Hydrazoverbindung; bläst man auf diese Lösungen den Dampf rauchender Salpetersäure, so entsteht ersteren Falls eine schwache gelbrothe Färbung; die Lösung der Hydrazobase dagegen färbt sich sofort prachtvoll königsblau[1]).

Durch Oxydation des Leukotoluidins haben wir eine Base $C_{23}H_{23}NO$ erhalten, welche als *p*-Rostoluidin bezeichnet werden soll. Um sie darzustellen, leiteten wir anfangs Luft durch Lösungen von Leukotoluidin, doch ist es bequemer, die salzsaure Lösung der Leukobase mit Ferridcyankalium und hierauf mit überschüssiger Natronlauge zu versetzen. Durch Umkrystallisiren des braunrothen Niederschlags aus verdünntem Alkohol gewannen wir *p*-Rostoluidin in rothbraunen glänzenden Blättchen mit grünlichem Reflex. Rostoluidin ist in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. viel löslicher wie die Barsilowsky-sche Substanz; es schmilzt bei 150° und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Bildung von Ammoniak und Toluidin. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit purpurrother Farbe aufgenommen. Eine kaum 1 mg betragende Quantität derselben färbt mehrere Liter angesäuerten Wassers stark violettroth. Die Salze dieser Base haben wir noch nicht untersucht.

Obgleich unsere Versuche noch nicht abgeschlossen sind, so geht doch schon jetzt aus ihnen hervor, dass man durch Oxydation auch von reinem *p*-Toluidin zu Substanzen gelangen kann, welche ihrer empirischen Zusammensetzung nach mit Leukanilin und Rosanilin homolog sind. Wenn überhaupt die von uns beschriebenen Körper zur Klasse der Triphenylmethanderivate gehören, so werden sie sich

[1]) Mit derselben Farbe löst sich die Barsilowsky'sche Substanz in concentrirter Schwefelsäure.

doch wahrscheinlich von einem anderen Trinitrotriphenylmethan herleiten als die bis jetzt bekannten Leukaniline und Rosaniline.

Das erste Produkt der Oxydation von *p*-Toluidin, die Barsilowsky'sche Substanz, erscheint als Repräsentant einer neuen Gruppe von Azodiamidoverbindungen. Voraussichtlich werden sich Homologe von ihm, z. B.

$$C_{19}H_{13}(NH_2)_2 \cdots N_2 \cdots C_6H_5$$
$$C_{19}H_{13}(NH_2)_2 \equiv N_2 \equiv C_7H_7$$
$$C_{20}H_{15}(NH_2)_2 \equiv N_2 \equiv C_6H_5 \text{ u. s. w.}$$

aus Gemischen von Anilin und Toluidin, vielleicht auch aus Diazoleukanilin und Aminen darstellen lassen und es ist nicht unwahrscheinlich, dass in einigen Anilinfarben, z. B. im Mauveïn, schon ähnlich constituirte Verbindungen vorliegen.

Ueber Versuche, die hier angedeuteten Fragen zu beantworten, hoffen wir bald berichten zu können.

---

532. E. Ostermayer und W. Henrichsen: Synthese des *α*-Dichinolylins.

(Eingegangen am 30. September*); mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie bekannt, wurde diese Base zuerst von Weidel durch Einwirkung von Natrium auf Chinolin beim Erhitzen auf 192° erhalten.

Gelegentlich unserer Versuche, das Verhalten der aromatischen Diamine gegenüber der Skraup'schen Reaktion zu studiren, lag der Gedanke nahe auch das Benzidin und das demselben isomere Diphenylin in den Kreis der Untersuchungen zu ziehen. Es war zu erwarten, dass, sofern nur eine der beiden Amidogruppen in die Reaktion treten sollte, ein Amidophenylchinolin entstehen oder aber, was mehr Wahrscheinlichkeit für sich hatte, dass beide Amidogruppen angegriffen und ein Dichinolylin sich bilden würde. Wie der Versuch zeigte ist der letztere Fall eingetreten.

50 g Benzidinsulfat wurden auf die bekannte Weise mit 25 g Nitrobenzol, 100 g Schwefelsäure und 120 g Glycerin am aufsteigenden Kühler langsam erhitzt. Sowie die Masse gleichmässig dünnflüssig geworden und der Beginn der Reaktion durch die allmähliche Blasenbildung an der Oberfläche des Gemisches bemerkbar wird, ist es Zeit

---

*) Siehe S. 2351.

die Gasflamme zu entfernen, da sonst die Entwickelung so heftig wird, dass die Masse zum Kühler herausgeschleudert werden und das Reaktionsprodukt unter starker Acroleïnabgabe verloren gehen kann.

Vorsichtig eingeleitet verläuft der Prozess ganz glatt und ist schon nach kurzer Zeit unter zeitweiligem erneuertem Erwärmen beendet, bei grösseren Mengen in $2^1/_2$—3 Stunden.

Nach dem Erkalten der Mischung gesteht der ganze Inhalt des Kolbens zu einem dicken ziemlich dunkelbraun gefärbten Brei. Es wird nun zunächst viel heisses Wasser zugesetzt und nach dem Erkalten von dem etwa der Zersetzung entgangenen Benzidinsulfat abfiltrirt, dem Filtrat durch Behandeln mit Wasserdampf das überschüssige Nitrobenzol entzogen und nun Natronhydrat zugesetzt. Es scheidet sich jetzt eine dunkelschwarzbraune theerartige Masse ab, welche die freie Base enthält. Durch Ausziehen mit sehr viel Aether kann dieselbe zwar leicht isolirt werden, es geht jedoch immerhin viel hierbei verloren und haben wir desshalb einen anderen Weg zur Reinigung des Rohproduktes eingeschlagen. Dasselbe wird in möglichst wenig Wasser und Schwefelsäure gelöst, filtrirt und das Filtrat nach dem Erkalten mit dem doppelten Volumen Alkohol versetzt, wodurch fast alles Dichinolylin als neutrales schwefelsaures Salz gefällt wird, welches dann durch öfteres Kochen mit Thierkohle in wässeriger schwach saurer Lösung vollends gereinigt werden kann, oder aber die Rohbase wird in wenig Salzsäure gelöst und dann Zinnsalz zugesetzt, in die kochend heisse Lösung leitet man Schwefelwasserstoff ein, wodurch die Unreinigkeiten mit dem Schwefelzinn niederfallen. Durch nochmaliges Wiederholen dieser Operation ist das vom Schwefelzinn befreite Filtrat gewöhnlich nur noch gelblich gefärbt und die durch Soda gefällte freie Base fast schon rein. Durch Behandeln ihrer schwach sauren, schwefelsauren Lösung mit Thierkohle, Fällen mit Alkohol und Abpressen erhält man dann vollkommen schneeweisses Dichinolylinsulfat.

Mit Natronlauge versetzt, fällt das Dichinolylin direkt krystallinisch heraus. Aus Alkohol umkrystallisirt erhält man die Base in prächtigen perlmutterglänzenden weissen Blättchen.

Wir erhielten auf diese Weise, auch wenn grössere Mengen in Arbeit genommen wurden, ca. 33 pCt. reines Dichinolylin vom angewandten Benzidinsulfat.

Während es nun nach diesem Verfahren verhältnissmässig leicht gelingt, durch Synthese sich grössere Quantitäten α-Dichinolylins zu verschaffen, so ist die Ausbeute aus dem Benzidin eine weit grössere und die Darstellung eine einfachere, wenn bei sonst gleichen Verhältnissen statt des Nitrobenzols entweder Para- oder Orthonitrophenol in Anwendung kommt. Der Prozess verläuft hierbei viel glatter, denn die Reaktionsflüssigkeit erstarrt nach dem Erkalten zu einem Krystall-

brei von schwefelsaurem Dichinolylin, das in viel heissem Wasser gelöst auf Zusatz von Natronlauge die Base ohne jede theerartige Beimengung als hellgraues Pulver fallen lässt.

Die Behandlung mit Zinnsalz ist in diesem Falle ganz überflüssig, man kann das mit Natronlauge ausgefällte und ausgewaschene Rohprodukt ohne Weiteres in das schwefelsaure Salz verwandeln und durch Thierkohle etc. reinigen.

Die Ausbeute nach dieser modificirten Darstellungsmethode ist eine vorzügliche. Wir erhielten nämlich schon bei dem ersten Versuch aus 33 g Benzidinsulfat 24 g reines Dichinolylin entsprechend 33 g Sulfat, also die gleiche Menge von dem angewandten Ausgangsmaterial.

Wenn man auch in Betracht zieht, dass bei dem Nitriren des Phenols keineswegs theoretische Ausbeuten erhalten werden, so fällt andererseits bei dieser letzteren Darstellungsmethode ins Gewicht, dass es gleichgiltig ist, welche der drei Nitrophenole in Anwendung kommen und, dass des Weiteren viele Reinigungsoperationen in Wegfall kommen und die Ausbeute eine wesentlich viel höhere ist.

Die auf die eine oder andere Weise aus dem Benzidin erhaltene Base, welche aus kalt gesättigten alkoholisch-wässrigen Lösungen mitunter auch in schönen farblosen Nadeln krystallisirt, schmilzt bei 176—177°, ist fast ganz unlöslich in Wasser, schwer in Aether, leicht in heissem Alkohol oder Benzol.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{18}H_{12}N_2$	Gefunden
C	84.38	83.92 pCt.
H	4.68	5.03 »
N	10.94	10.88 »

Das Verhalten verschiedener Salze dieser Base z. B. der schwefelsauren und des Chlorhydrats, Goldsalzes stimmen mit den von Weidel beschriebenen Verbindungen überein, ausgenommen des Jodmethylats, das wir nachher näher anführen wollen.

Das salpetersaure Dichinolylin ist beinahe ganz unlöslich in kaltem Wasser, so dass dasselbe fast quantitativ aus seinen Lösungen als solches ausgefällt werden kann. Das Goldsalz ist äusserst schwerlöslich und krystallisirt in sehr feinen Nadeln,

$$C_{18}H_{12}N_2HClAuCl_3 + 2H_2O.$$

	Berechnet	Gefunden
Au	31.17	30.95 pCt.

Das Zinnsalz krystallisirt sehr leicht und schön in weissen, farblosen Nadeln, die aber an der Luft sich bald verfärben und bräunlich werden,

$$C_{18}H_{12}N_2 2HCl SnCl_2$$

	Berechnet	Gefunden
Sn	22.78	22.74 pCt.

Das Jodmethylat, $C_{18}H_{12}N_2(CH_3J)_2$

	Berechnet	Gefunden
J	47.04	46.75 pCt.

Wie aus dieser Analyse hervorgeht, enthält die Substanz 2 Jodmethylgruppen, während Weidel (nach Beilstein's Handbuch) die Formel $C_{18}H_{12}N_2CH_3J$ aufstellt. Da uns die Originalabhandlung Weidel's über diesen Gegenstand nicht zu Gebote stand, so kennen wir auch die nähere Darstellung des von diesem Forscher beschriebenen Dichinolinjodmethylats nicht, sondern möchten nur bemerken, dass wir bei längerem Kochen des Dichinolylins mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung am aufsteigenden Kühler nach dem Erkalten dem Aussehen nach zweierlei Verbindungen erhielten. Demzufolge erhitzten wir die Mischung im geschlossenen Rohr auf 120°, wobei nach dem Erkalten gleichmässige gelbe Nadeln von obiger Zusammensetzung erhalten wurden.

Ferner enthält auch das Chlormethylat dieser Base, welches wir demnächst mit noch anderen gleichartigen Verbindungen der Chinolinreihe zu beschreiben uns vorbehalten, ebenfalls zwei Chlormethylgruppen.

Das analog zusammengesetzte Methylsulfat,

$$C_{18}H_{12}N_2(CH_3SO_4H)_2 + 2H_2O,$$

	Berechnet	Gefunden
C	46.51	46.30 pCt.
H	4.65	4.80 »
N	5.42	4.8 »
S	12.40	12.60 »

welches leicht erhältlich ist, wenn Dichinolylin mit den berechneten Mengen Schwefelsäure und Methylalkohol während 6 Stunden im geschlossenen Rohr auf 180° erhitzt wird, krystallisirt aus Wasser oder wässerigem Alkohol in sehr schönen, rein weissen Nadeln, die sich am Licht aber bald gelb färben. Die wässerige, sehr verdünnte Lösung zeigt prachtvoll blauviolette Fluorescenz, mit Alkalien entsteht eine blutrothe Färbung. Die Lösung besitzt einen sehr bitteren, kühlenden Geschmack.

Die Bildung des α-Dichinolylins aus dem Benzidin erfolgt, wenn wir die des Chinolins aus Anilin bis jetzt angenommene zu Grunde legen, nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Benzidin}}{C_{12}H_{12}N_2} + \underset{\text{Nitrobenzol}}{2C_6H_5NO_2} + \underset{\text{Glycerin}}{4C_3H_8O_3}$$

geben:

$$\underset{\text{Dichinolylin.}}{2C_{18}H_{12}N_2} + 15H_2O + O$$

Verhalten von Brom zu Dichinolylin.

Bringt man zu einer gesättigten, alkoholischen Lösung dieser Base langsam Brom hinzu, so entsteht zunächst ein schön orangegelber Niederschlag von anscheinend krystallinischer Struktur, der dann bei weiterem Zusatz von Brom eine hellgelbe Farbe annimmt. Bei berechneten Mengen ist es auf diese Weise leicht möglich, zweierlei Bromderivate zu erhalten, und zwar nimmt das Dichinolylin zwei oder vier Atome Brom direkt auf. Die so erhaltenen Verbindungen sind ihrem chemischen Verhalten nach Additionsprodukte. Unmittelbar nach dem Fällen mit Brom abfiltrirt, reagirt das Filtrat nicht sauer, bei längerem Stehen aber, in Berührung mit Wasser oder auch Alkohol, beginnt sich Brom abzuspalten und es entsteht theilweise bromwasserstoffsaures Dichinolylin und das Filtrat reagirt jetzt sauer.

Die orangegelbe Verbindung entspricht der Zusammensetzung $C_{18}H_{12}N_2Br_2$.

	Berechnet	Gefunden
Br	38.46	40.31 pCt.

Die hellgelbe Substanz entspricht der Formel $C_{18}H_{12}Br_4N_2$.

Berechnet	Gefunden
55.5	55.05 pCt.

Da sich beide Bromverbindungen in Folge ihrer leichten Zersetzbarkeit nicht umkrystallisiren lassen, so rührt der etwas zu hohe Bromgehalt des ersteren Körpers offenbar von einer kleinen Beimengung des zweiten Körpers her.

Werden diese Verbindungen mit Wasser oder Alkohol einige Zeit gekocht, so geben sie theilweise Brom ab und das Dichinolylin wird regenerirt, die Flüssigkeit reagirt sauer, indem sich das bromwasserstoffsaure Salz der Base bildet. Wird die Tetrabromverbindung für sich trocken im offenen Rohr auf 180° erhitzt, so bleibt unter deutlich wahrnehmbaren Bromdämpfen schliesslich ein weisses Pulver zurück. Der Gewichtsverlust der gewogenen Substanz beträgt genau die Hälfte des Broms und die Analyse des weissen Pulvers, das sich nun in Wasser leicht löst, ergab für:

$C_{18}H_{12}N_2Br_2$.

	Berechnet	Gefunden
Br	38.46	38.80 pCt.

Da auf Zusatz von Natronlauge wieder Dichinolylin mit dem Schmelzpunkt 176—177° entstand, so hatte sich nicht, wie wir eigentlich erwarten konnten, ein Dibromdichinolylin gebildet, sondern das bromwasserstoffsaure Salz der ursprünglichen Base.

Werden beide oben beschriebenen Bromadditionsprodukte im lufttrocknen Zustande mit dem doppelten Gewicht reiner Salzsäure im geschlossenen Rohr längere Zeit auf 180—200° erhitzt, so resultiren

in beiden Fällen in der Hauptsache die gleichen Verbindungen, nämlich die Salze eines Monobromdichinolylins, das in Wasser sehr leicht löslich ist, während ein kleiner Rückstand bleibt, der sich durch seine absolute Unlöslichkeit auszeichnet und ein gelbliches Pulver darstellt, das vermuthlich aus einer höher substituirten Bromverbindung besteht. Ausserdem wird auch hier zum Theil Dichinolylin zurückgebildet, welches durch partielle Krystallisation etwas mühsam von der neuen Bromverbindung getrennt werden kann. Es ist immerhin auffallend, dass selbst aus dem höheren Bromadditionsprodukt hauptsächlich nur ein Atom Brom als solches substituirend eintritt.

Die freie Base, das Monobromdichinolylin, lässt sich leicht nach dem Ausfällen mit kohlensauren Alkalien aus Alkohol in rosettenförmig an einander gereihten, feinen Nädelchen erhalten, die bei 150 bis 155° schmelzen. In kaltem Alkohol ist die Base leicht löslich. Sie entspricht laut Analyse der Formel:

$$C_{18} H_{11} Br N_2.$$

	Berechnet	Gefunden
Br	23.88	24.5 pCt.

Dichinolylinchlorjod, salzsaures, $\begin{matrix} C_9H_6N \diagup\!\!\!\!\diagdown ClJ & HCl \\ \vdots & \\ C_9H_6N \diagup\!\!\!\!\diagdown ClJ & HCl \end{matrix}$.

Diese interessante Doppelverbindung entsteht (nach einer allgemeinen von Dittmar und Ostermayer gefundenen Methode) durch Fällen von salzsaurem Dichinolylin in wässeriger Lösung mit einer Chlorjodlösung.

Dichinolylindisulfosäure, $C_{18}H_{10}N_2SO_3H)_2$. Wir haben diese Säure ebenfalls direkt aus der Benzidindisulfosäure durch Behandeln mit Nitrophenol, Glycerin und Schwefelsäure in den entsprechenden Verhältnissen erhalten.

Die Benzidinsulfosäure war nach der von Griess beschriebenen Methode dargestellt.

Der Verlauf der Reaktion ist ein sehr glatter und anscheinend quantitativer.

Das Reaktionsgemisch, welches anfangs vor beginnender Zersetzung bei der bereits gesteigerten Temperatur noch dünnflüssig ist, scheidet nach und nach immer mehr eines grauen Pulvers ab, bis die Masse schliesslich zu einem dicken Klumpen gesteht. Nach dem Abtreiben des überschüssigen Orthonitrophenols durch Wasserdampf wurde der Rückstand mit Alkohol gefällt und ausgewaschen, wobei die Säure schon ziemlich rein erhalten wurde. Durch Umwandeln in das Kalisalz und nochmaliges Kochen dessen wässeriger Lösung mit

Thierkohle, Ausfällen mit Salzsäure erhält man die Dichinolylindisulfosäure in weissen, feinen Blättchen oder Nadeln, die aber bald gelb werden.

Das Kalisalz, bei 110° getrocknet, ergab folgende Zahlen:

$$C_{18}H_{10}N_2(SO_3K)_2.$$

	Berechnet	Gefunden
K	15.85	15.6 pCt.

Eine Krystallwasserbestimmung des Kalisalzes, das über Schwefelsäure längere Zeit gestanden, ergab ein Molekül Wasser:

$$C_{18}H_{10}N_2(SO_3K)_2 + H_2O.$$

	Berechnet	Gefunden
H_2O	3.53	3.68 pCt.

Ob die auf diese Weise erhaltene Dichinolylindisulfosäure mit der von Weidel aus dem Dichinolylin schon früher dargestellten identisch ist, haben wir vorläufig nicht entscheiden können, doch haben wir Grund zu der Annahme, dass beide Säuren wirklich identisch sind, soweit die physikalischen Eigenschaften unserer Verbindung mit denen von Weidel beschriebenen übereinstimmen.

Die Säure ist nämlich ebenfalls sehr schwer löslich in Wasser, ganz unlöslich in absolutem Alkohol, und beide Verbindungen besitzen den von Weidel angeführten sehr bitteren Geschmack, auch wird die freie Säure durch Bleizucker gefällt. Das Ammoniumsalz krystallisirt in weissen Nadeln.

Noch sei bemerkt, dass wir beim Auswaschen der freien Säure, welche aus kalten Lösungen als ein gallertartiger, frisch gefällter Thonerde äusserst ähnlicher Niederschlag gefällt wurde, in dem Waschwasser durch starkes Abkühlen noch einen geringen Theil einer offenbar isomeren Sulfosäure erhielten, die etwas leichter löslich ist und die bei wiederholtem Versuch, dieselbe auszuwaschen, wieder verschwand resp. in Lösung ging.

Dieselbe verdankt ihre Entstehung ohne Zweifel einer der obigen isomeren Benzidindisulfosäure, insofern sie beim Sulfoniren des Benzidins entstand und der anderen in geringer Menge noch anhaftete.

Ein Dichinolylin aus Diphenylin.

Eingangs dieser Abhandlung haben wir bereits erwähnt, dass wir auch diese Base der Skraup'schen Reaktion unterziehen wollten, um zu einem isomeren Dichinolylin eventuell zu gelangen. Das hierzu in Verwendung kommende Diphenylin hatten wir als Nebenprodukt bei der Benzidindarstellung in reinem Zustande als Sulfat erhalten und durch Analyse desselben die Identität vorher festgestellt.

Sei es nun, dass die Verhältnisse und Versuchsbedingungen hierbei nicht die richtigen waren, wir erhielten schliesslich nicht das ge-

wünschte Resultat. Es ist uns leider nicht gelungen, die daraus entstehenden Verbindungen in ganz reinem Zustande zu erhalten, da die Reinigung äusserst erschwert und uns zu wenig Material zu Gebote stand, um den Versuch zu wiederholen. Die Base, welche hierbei erhalten wurde, bildete eine sich rasch dunkelfärbende Substanz, die erst bei sehr hoher Temperatur unter theilweiser Zersetzung sich destilliren liess, mit der aber auch in dieser Form nicht viel anzufangen war, da sie eine gelbgefärbte fadenziehende, beim Erkalten spröde Masse darstellte.

Das hieraus dargestellte salzsaure Salz trägt schon eher das Gepräge eines chemischen Individuums und wird aus absolutem Alkohol in warzenförmigen Krusten erhalten, die aber äusserst hygroskopisch sind, indem sie an der Luft sofort Wasser anziehen und bald zerfliessen.

Eine Chlorbestimmung ergab für ein isomeres salzsaures Dichinolylin:

	Berechnet	Gefunden
Cl	21.58	22.67 pCt.

Schliesslich bemerken wir noch, dass wir augenblicklich damit beschäftigt sind, das Dichinolylin, das jetzt leicht zu beschaffen ist, noch eingehender zu studiren und behalten wir uns weitere Mittheilungen hierüber vor.

Wiesbaden, den 20. August 1884.

Chemisches Laboratorium von Dr. C. Schmidt.

Nachtrag.

(Eingegangen am 25. October.)

Um etwaigen Einwürfen zu begegnen, sehen wir uns in Folge der inzwischen von O. W. Fischer in dem Monatshefte der Chemie »und von W. Roser in No. 13« dieser Berichte erschienenen Abhandlungen zu nachstehender Klärung der Sachlage veranlasst.

Vorliegende Arbeit wurde bereits Mitte Februar d. J. nahezu in ihrem gegenwärtigen Umfange ausgeführt, sollte aber vorläufig nicht publicirt werden, da dieselbe in dem Jahresberichte der Anstalt gemeinsam mit verschiedenen anderen Arbeiten wissenschaftlichen Inhalts erscheinen sollte.

Unterdessen zeigte die Redaktion der Wiener Monatshefte in No. 7 derselben das Einlaufen einer Abhandlung von O. W. Fischer »Zur Kenntniss der Dichinolyline« vorläufig an, was uns bestimmte, nunmehr sofort zur Publikation in diesen Berichten zu schreiten, da

wir vermutheten, die angekündigte Arbeit Fischer's könnte vielleicht gerade denselben Gegenstand betreffen.

Am 2. September schickten wir daher unser Manuskript an den Herrn Redakteur dieser Zeitschrift ein mit dem Ersuchen, dasselbe, wenn möglich, noch für das Ferienheft zum Abdruck zu bringen.

Leider war dies nicht mehr thunlich. Inzwischen kamen wir in den Besitz des 8. Heftes der Monatshefte und fanden unsere Vermuthung voll bestätigt. Trotz dieser und der bald darauf erschienenen Abhandlung W. Roser's in diesen Berichten fanden wir uns nicht veranlasst, die unsere, welche bereits am 2. September, also vor dem Erscheinen sowohl des betreffenden Monatsheftes, als auch des dieser Berichte, nach dort abgegangen war, zurückzuziehen, umsomehr, als einerseits unsere Arbeit in mancher Beziehung etwas weiter ausgedehnt war, andererseits die Ansichten Roser's mit denen O. W. Fischer's nicht übereinstimmten. Für uns unterlag es nun von Anfang an keinem Zweifel, dass die aus dem Benzidin erhaltene Base nichts anderes als das *a*-Dichinolylin von Weidel sei, obwohl wir ebenfalls wie W. Roser zunächst ein Dijodmethylat constatirten. Trotzdem diese von den Angaben Weidel's abweichende Beobachtung, also von mehreren Seiten übereinstimmend gemacht wurde, kann sie uns keineswegs bestimmen, in Anbetracht der Entstehungsweise der Jodmethylate und der sonstigen übereinstimmenden Eigenschaften unserer Base mit der von Weidel entdeckten, »als mit Sicherheit verschieden von dieser zu betrachten.«

Auch haben wir uns von vornherein nicht der Illusion hingegeben, es wäre die Constitution unseres Dichinolylins verschieden von der von Weidel, da unseres Wissens vor Entdeckung der Synthese aus dem Benzidin von einer genaueren Kenntniss der Constitution des *a*-Dichinolylins überhaupt nicht die Rede war.

Schliesslich erlauben wir uns zu bemerken, dass wir uns der Bezeichnung des Entdeckers anschliessen, indem wir unsere Verbindung »Dichinolylin« nennen und von allen neu aufgetauchten Bezeichnungen, die nur die Sache verwirren können, absehen.

Wiesbaden, den 4. October 1884. Ostermayer.

533. E. Ostermayer und Jos. Rosenhek: Ueber einige Derivate der isomeren Dinaphtole.

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

Dianin[1]) hat durch Oxydation der isomeren Naphtole in wässriger Lösung mit Eisenchlorid zwei neue Körper dargestellt, welche, da ihr Molekül aus zwei Molekülen α- bezw. β-Naphtol unter Austritt von zwei Atomen Wasserstoff hervorgegangen ist, den Namen α- bezw. β-Dinaphtol führen.

Gelegentlich einer grösseren Versuchsreihe, die wir behufs Nutzbarmachung dieser beiden Verbindungen unternommen hatten, sind von uns einige wohlcharakterisirte Derivate dargestellt worden, die wir im Nachfolgenden in aller Kürze beschreiben wollen.

1) α-Dinaphtoldiäthyläther, $\begin{matrix} C_{10}H_6O\overset{\alpha}{C}_2H_5 \\ | \\ C_{10}H_6OC_2H_5 \end{matrix}$.

Man übergiesst eine gewogene Menge α-Dinaphtol mit dem berechneten Quantum einer äthylalkoholischen Kalilösung von bekanntem Gehalte und fügt noch soviel absoluten Alkohol hinzu, als zur Auflösung in der Wärme nothwendig ist.

Nach dem Erkalten versetzt man mit etwas mehr als der erforderlichen Menge Jodäthyl (2 Mol.) und erhitzt die Mischung unter Rückfluss zum Kochen.

Schon bei beginnendem Sieden kann man die Ausscheidung würfelförmiger Jodkaliumkrystalle an den Wänden der Kochflasche beobachten. Wenn diese Ausscheidung nicht mehr zunimmt, was ungefähr nach einer Stunde der Fall sein wird, lässt man erkalten und trennt den krystallinischen Niederschlag von der alkoholischen Flüssigkeit.

Derselbe erwies sich unter der Lupe als ein Gemisch von Krystallen, die zwei verschiedenen Formen angehören. Nach Extraktion des Jodkaliums mit heissem Wasser hinterblieb ein grossblättrig-krystallinischer Körper in schon ziemlicher Reinheit.

Er ist unlöslich in heissem und kaltem Wasser und in verdünnter Natronlauge, fast unlöslich in kaltem Alkohol und schwer löslich in heissem, sehr schwer löslich in Aether und leicht löslich in warmem Benzol.

Der Körper wurde aus einem Gemische von zwei Theilen Benzol und einem Theil absoluten Alkohol in Form von perlmutterglänzenden, weissen Blättchen erhalten, die den Schmelzpunkt 211° C. zeigten.

*) Siehe S. 2380.

[1]) JK. 6, 183.

Eine Analyse ergab folgende Zahlen:

0.3266 g Substanz gaben 1.0105 g Kohlensäure = 0.2755 g = 84.38 pCt. Kohlenstoff.

0.3266 g Substanz gaben 0.2054 g Wasser = 0.02282 g = 6.98 pCt. Wasserstoff.

	Ber. für $C_{24}H_{22}O_2$	Gefunden
C	84.21	84.38 pCt.
H	6.43	6.88 »

2) α-Dinaphtoldimethyläther, $\begin{matrix} C_{10}H_6O\overset{\alpha}{C}H_3 \\ \vdots \\ C_{10}H_6OCH_3 \end{matrix}$.

Darstellung aus α-Dinaphtol und Jodmethyl wie oben. Auch die Eigenschaften sind analog denen des Aethyläthers.

Glänzende Tafeln aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol. Schmelzpunkt 251° C.

3) β-Dinaphtoldimethyläther, $\begin{matrix} C_{10}H_6O\overset{\beta}{C}H_3 \\ \vdots \\ C_{10}H_6OCH_3 \end{matrix}$.

Darstellung und Eigenschaften wie oben. Sehr gut lässt sich der Körper in zum Theil wohl ausgebildeten Doppelpyramiden dadurch erhalten, dass man die Lösung desselben in Benzol mit absolutem Alkohol bis zur beginnenden Trübung versetzt und langsam krystallisiren lässt. Schmelzpunkt 190° C.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0.4028 g Substanz gaben 1.2377 g Kohlensäure = 0.33755 g Kohlenstoff = 83.80 pCt.

0.4028 g Substanz gaben 0.2070 g Wasser = 0.0230 g Wasserstoff = 5.71 pCt.

	Ber. für $C_{22}H_{18}O_2$	Gefunden
C	84.07	83.80 pCt.
H	5.73	5.71 »

4) β-Dinaphtoldiäthyläther, $\begin{matrix} C_{10}H_6O\overset{\beta}{C_2}H_5 \\ \vdots \\ C_{10}H_6OC_2H_5 \end{matrix}$.

Kocht man die alkoholische Lösung von β-Dinaphtolkalium mit Jodäthyl, so scheidet sich nur Jodkalium aus, während der neue Aether in Lösung bleibt. Man verjagt den Alkohol und das überschüssige Jodäthyl im Wasserbade und behält im Rückstand eine braune, schmierige, fadenziehende Masse, welche Jodkaliumkrystalle eingebettet enthält. Es wird nun behufs Entfernung des Jodkaliums und des

unangegriffenen Dinaphtolkaliums mit schwach alkalischem, heissem Wasser gewaschen und der letzte Rest der Feuchtigkeit durch Erhitzen des braunen Rückstandes auf 100° C. verjagt. Nach dem Erkalten hat man einen pulverisirbaren Kuchen.

Die Eigenschaften des neuen Körpers stimmen bis auf seine Löslichkeit in Alkohol mit denen der vorhergehenden überein.

Er lässt sich aus sehr concentrirter Benzol-Alkohollösung in kugelig gruppirten Nadeln erhalten, die schwach gelblich gefärbt sind und einen, namentlich beim Erwärmen, hervortretenden schwachen, nicht unangenehmen Geruch zeigen.

Der Schmelzpunkt liegt bei 90° C.

α- und β-Dinaphtolkalium und -natrium.

Schaeffer[1]) giebt an, dass es ihm nicht gelungen sei, die Kalium- resp. Natriumverbindungen der isomeren Naphtole zu erhalten, weil sowohl α- als auch β-Naphtolkalium sich leicht unter Regenerirung von α- resp. β-Naphtol zersetzen. Auch bei den Dinaphtolen machten wir dieselben Beobachtungen.

Löst man α- oder β-Dinaphtol in der äquivalenten Menge Natron- oder Kalilauge und concentrirt die erhaltene Lösung von Dinaphtol-natrium resp. -kalium auf dem Wasserbade, so beginnt alsbald ein krystallinischer Körper sich auszuscheiden, der in Wasser unlöslich und seiner Auflösbarkeit in Lauge und seinem Schmelzpunkte nach nichts anderes als regenerirtes Dinaphtol ist. Kocht man eines der Dinaphtole mit überschüssigem Kali in concentrirter, alkoholischer Lösung, so scheidet sich aus der erhaltenen Flüssigkeit bei Zusatz von Wasser nichts aus, d. h. es ist alles Dinaphtol als Dinaphtolkalium vorhanden. Nach dem Erkalten scheiden sich Krystalle ab, welche keine constante Zusammensetzung haben. Sie sind nicht mehr vollständig in Wasser löslich, der unlösliche Rückstand ist regenerirtes Dinaphtol. Alle Versuche ein Präparat von constanter Zusammensetzung zu erhalten schlugen fehl.

Wiesbaden, Schmitt's Laboratorium. Org.-synthetische Abtheilung.

[1]) A. 152, 284.

534. C. Schmitt und Josef Rosenhek: Zur Kenntnis des Gallisins.

[Zweite Mittheilung.]

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

Im siebenten Hefte[1]) des XVII. Jahrganges dieser Berichte hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit A. Cobenzl, in einer Abhandlung betitelt: Ueber die Zusammensetzung der im käuflichen Stärkezucker enthaltenen unvergährbaren Substanz und deren Ermittelung, unter anderem die Formel des isolirten Körpers selbst, dem der Name Gallisin beigelegt wurde, ferner die der Kalium- und Baryumverbindung desselben, und endlich auch die Zusammensetzung des Acetylderivates veröffentlicht. Ebenso wurde das optische Verhalten schon kurz charakterisirt, und des Umstandes Erwähnung gethan, dass das Gallisin, dem die empirische Formel $C_{12}H_{24}O_{10}$ beigelegt wurde, bei der Behandlung mit Säuren in Traubenzucker übergehe.

Zieht man nun die Thatsache in Betracht, dass der neue Körper zweifellos ein Uebergangsprodukt von der Stärke zum Zucker ist, so kann man mit Bestimmtheit sagen, dass er in naher und inniger Beziehung zu den Kohlehydraten stehen müsse. Ihn schlechtweg als Kohlehydrat anzusprechen, erlaubt das Zahlenverhältniss der Wasserstoff- und Sauerstoffatome, wie wir es vorläufig annehmen müssen, nicht, da, wie allgemein angenommen, in den Kohlehydraten die Zahl der Wasserstoffatome zu der der Sauerstoffatome sich wie 2 zu 1 verhält.

Im Uebrigen ist es nicht schwer, dem Gallisin seinen Platz in der Reihe der Uebergangsprodukte von der Stärke zum Zucker anzuweisen. Bekanntlich geht man bei der Verzuckerung der Stärke im Grossen, in der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure unter Druck so weit, bis weder Stärke (Jodreaktion) noch Dextrin (Alkoholfällung) in deutlich wahrnehmbarer Menge vorhanden sind. Da nun als Endprodukt ein Material erhalten wird, welches bis zu 25 pCt. von jener beschriebenen unvergährbaren Substanz enthält, so ist wohl nicht zu bezweifeln, dass diese in der Reihe der Zwischenprodukte hinter das Dextrin zu stellen sei, dass es also dem Traubenzucker relativ schon näher stehe als der Stärke.

In dieser zweiten Mittheilung über die unvergährbare Substanz soll Bericht erstattet werden.

1. Ueber die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Gallisin.
2. Ueber die Einwirkung von Brom auf Gallisin.

---

*) Siehe S. 2380.

[1]) S. 1000.

3. Ueber die Produkte der trockenen Destillation des Gallisins mit Kalk.
4. Ueber die Veränderung des Gallisins mit Pankreas.
5. Ueber die Versuche zur Feststellung des spec. Drehungsvermögens des reinen Gallisins.
6. Ueber die Analyse des käuflichen Stärkezuckers, mit Berücksichtigung und quantitativer Bestimmung des Gallisins.

I. Ueber die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Gallisin.

P. Claesson[1]) war der erste, welcher die Produkte der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Kohlehydrate studirt hat. Er beschreibt sowohl die chlorhaltigen sauren und primären Reaktionsprodukte, als auch die chlorfreien Barytsalze der Säuren. Auch macht er schon auf den Umstand aufmerksam, dass es schwer, wenn nicht unmöglich sei, Barytsalze zu erhalten, welche auf 6 Atome Kohlenstoff 2 Atome Baryum enthalten, und schreibt dieses auf Rechnung der Anwesenheit ätherschwefelsaurer Salze niedrigeren Grades. Die Maximalmenge von Baryumatomen, die in seinen Versuchen auf 6 Kohlenstoffatome kommen, ist 1.75 statt 2.

Trägt man reines und trockenes Gallisin in kleinen Portionen in Chlorsulfonsäure (erhalten durch Destillation von conc. Schwefelsäure mit Phosphoroxychlorid; Siedepunkt 158° C.) ein, so löst sich dasselbe unter stürmischer Entwickelung von Salzsäuregas auf. Setzt man das Eintragen so lange fort, als noch leicht Lösung erfolgt, so hat man schliesslich eine syrupöse Flüssigkeit, welche nicht zum Krystallisiren gebracht werden kann.

Jede Erwärmung ist zu vermeiden, weil schon bei 60—70° Zersetzung unter Bräunung der Flüssigkeit eintritt.

Als durch mehrere Versuche die Unmöglichkeit dargethan war, das primäre Reaktionsprodukt krystallisirt zu erhalten, wurde von einem Stehenlassen des Syrups Abstand genommen, da nach einiger Zeit schon bei gewöhnlicher Temperatur Bräunung eintritt, und die Reaktionsflüssigkeit, behufs Darstellung einer wässerigen Lösung, alsogleich auf Eisstücke tropfen gelassen, um jede Spur von Erwärmung zu vermeiden.

Die erhaltene Lösung wurde mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, und durch Filtriren von dem ausgeschiedenen schwefelsauren und dem überschüssigen kohlensauren Baryt befreit.

Giesst man nun die klare Flüssigkeit in dünnem Strahle in das mehrfache Volumen absoluten Alkohols, so erhält man einen blendend

[1]) Journ. für prakt. Chem. 20, II, 18.

weissen, flockigen Niederschlag des Barytsalzes, den man nur noch mehrere Male in Wasser lösen und auf die erwähnte Weise mit Alkohol fällen muss, um ein vollkommen chlorfreies Präparat zu erhalten.

Es empfiehlt sich im Allgemeinen immer, wenn man hygroskopische Körper mit Alkohol zu fällen hat, die wässerigen Lösungen in dünnem Strahle in das mehrfache Volumen absoluten Alkohols einfliessen zu lassen, statt, wie es Claesson gerade an dieser Stelle thut, Alkohol zu der Flüssigkeit zu fügen und die ausgeschiedene weiche und fadenziehende Substanz mit Alkohol bis zur sandigen Consistenz zu schütteln. Der Niederschlag wurde im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Im trockenen Zustande stellt das Barytsalz ein weisses, ziemlich hygroskopisches Pulver dar, welches sich bei längerem Liegen an der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur, rasch zwischen 80 und 100° schwärzt.

Seiner Zusammensetzung nach ist das Salz isomer mit Claesson's dextrosetetraschwefelsaurem Baryt.

Es ist sogar ziemlich sicher, dass beide identisch sind, wenn man berücksichtigt, dass das Gallisin bei Behandlung mit Säuren in Traubenzucker übergeht, aus welchem ja Claesson seinen dextrosetetraschwefelsauren Baryt dargestellt hat.

Das Drehungsvermögen der Säure aus dem Gallisin, berechnet aus der Drehung des Barytsalzes in wässeriger Lösung, ergiebt sich zu 52°. Claesson fand 51°.

Die Analyse des Salzes ergab folgende Zahlen:

0.4406 g	Substanz gaben	0.2284 $BaSO_4$	= 0.1343	Ba	= 30.47	pCt. Ba
0.5730 g	»	» 0.6050 $BaSO_4$	= 0.08309	S	= 14.50	» S
0.4730 g	»	» 0.0904 H_2O	= 0.010044	H	= 2.12	» H
		und 0.1472 CO_2	= 0.040145	C	= 8.49	» C.

Berechnet man aus diesen Daten, wie viele Atome Baryum, Schwefel, Wasserstoff und Sauerstoff auf 6 Atome Kohlenstoff kommen, so findet man:

Auf 6	Atome	C	kommen	1.88	At.	Ba
»	»	»	»	3.84	»	S
»	»	»	»	18.00	»	H
»	»	»	»	23.54	»	O.

Die empirische Formel des dextrosetetraschwefelsauren Baryts ist $C_6H_8O_{18}S_4Ba_2$. Wir fanden also 1.88 Atome Baryum statt 2 und 3.84 Atome Schwefel statt 4, was eben durch die Beimengung der erwähnten ätherschwefelsauren Salze niedrigeren Grades bedingt ist.

Sieht man von diesen ab, d. h. rundet man die Atomgewichtsquotienten entsprechend ab, so hat unser Salz die empirische Formel:

$$C_6H_{13}O_{23}S_4Ba_2 \text{ oder } C_6H_8O_{18}S_4Ba_2 + 5\,H_2O.$$

	Berechnet für $C_6H_8O_{18}S_4Ba_2 + 5H_2O$	Gefunden
C	8.37	8.49 pCt.
H	2.02	2.12 »
S	14.88	14.50 »
Ba	31.86	30.47 »
O	42.79	44.42 »

Wenn man annimmt, es wäre die von uns dargestellte Aethersäure identisch mit der Dextrosetetraschwefelsäure Claesson's, so könnte der Umstand, dass das primär entstandene Dextrosetetraschwefelsäurechlorid nicht krystallisirt zu erhalten war, nur so erklärt werden, dass bei dem beschriebenen Processe aus dem Gallisin noch ein Körper entsteht, welcher die Krystallisation verhindert.

2. Ueber die Einwirkung von Brom auf Gallisin.

Hlasiwetz und Habermann[1]) sind durch ihre Arbeiten über die Produkte der Einwirkung von Brom resp. Chlor auf Kohlehydrate zu dem Schlusse gelangt, dass alle diejenigen Körper dieser Reihe, welche leicht in Gährung versetzt werden können, in Säuren übergehen, welche noch den Kohlenstoffgehalt des Ausgangsmaterials enthaten. Schwer oder nicht vergährbare Kohlehydrate geben Säuren mit niedrigerem Kohlenstoffgehalte.

Diesem Satze gemäss, dem keine Ausnahme entgegensteht, war die Wahrscheinlichkeit gegeben, dass das unvergährbare Gallisin in eine Säure übergehen würde, welche nicht mehr 12 Atome Kohlenstoff enthält.

Die diesbezüglichen Versuche wurden nach Angabe der beiden citirten Forscher ausgeführt. 30 g Gallisin wurden zu $^1/_2$ L in Wasser gelöst, und in einer wohlverschlossenen Champagnerflasche 6 Stunden lang im Wasserbade erhitzt, wobei in ein- bis zweistündigen Intervallen Brom zugesetzt wurde. Es wurden im Ganzen bis zu 75 g Brom aufgenommen.

Gegen Ende des Processes ist der in der Flasche herrschende Druck ein ziemlich bedeutender.

Bei jedesmaligem Oeffnen der Flasche ist ein deutlicher Geruch nach Bromoform wahrzunehmen. Die erhaltene klare Flüssigkeit wurde auf bekannte Weise verarbeitet.

Auch wir konnten das primäre Produkt der Bromirung in keinem Falle isoliren. Beim Eindampfen der bromirten Flüssigkeit erfolgt Schwärzung unter heftiger Entwicklung von bromwasserstoffsaurem Gase.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 155, 121.

Zur Entbromung verwendeten wir frisch gefälltes, feuchtes Silberoxyd. Das Filtrat von dem gebildeten Bromsilber beginnt rasch von ausgeschiedenem Silber getrübt zu werden, weshalb die Zersetzung mit Schwefelwasserstoff sofort vorgenommen wurde. Alle Versuche, die Lösung der freien Säure zum Krystallisiren zu bringen, blieben erfolglos. Selbst nach sehr langem Stehen zeigten sich keine Krystalle.

Diese Säure aus dem Gallisin ist optisch aktiv und zwar rechtsdrehend. Sie giebt sowohl mit Bleiessig als auch mit Bleizuckerlösung flockige Fällungen, die in Wasser nicht löslich sind. Alle aus anderen Kohlehydraten durch Einwirkung von Chlor resp. Brom dargestellten Säuren geben keine Niederschläge mit neutraler Bleizuckerlösung.

Eine Eisenchloridlösung, welche nur geringe Mengen der Säure enthält, lässt mit Alkalien versetzt kein Eisenoxydhydrat fallen.

Fehling'sche und Knapp'sche Lösung werden durch die neue Säure leicht und rasch reducirt. Durch Neutralisiren mit den Karbonaten des Kalks, Baryts und Cadmiums erhält man die nicht krystallisirbaren Salze der Basen. Alle werden aus ihren Lösungen durch Alkohol weiss und flockig gefällt.

Sie stellen im trockenen Zustande schwach gelblich gefärbte oder weisse, hygroskopische Körper dar, welche bei höherer Temperatur ausserordentlich leicht zersetzlich sind. Bei 60° C. beginnt Zersetzung unter Aufblähen, bei 110° C. ist sie unter starker Bräunung beendet.

Analysen, welche an Präparaten verschiedener Bereitung nach Trocknen über Schwefelsäure ausgeführt wurden, ergaben weit differirende Zahlen, da die Salze Wasser enthielten, dessen Bestimmung, in Anbetracht der Zersetzlichkeit der Präparate, unmöglich war.

Von den vielen Analysen der Salze, die im Laufe der Untersuchung ausgeführt wurden, stimmen die Zahlen nur weniger und das nur in ziemlicher Annäherung mit denen, die für den sogenannten gluconsauren Kalk resp. Baryt gefunden worden sind, überein. Jedoch haben alle die erzielten analytischen Resultate, da sie sich nicht auf Substanzen von constanter Zusammensetzung beziehen, einen nur sehr geringen Werth.

Das aber geht aus unseren Versuchen mit Sicherheit hervor, dass das Gallisin bei Behandlung mit Brom und darauffolgender Entbromung mit Silberoxyd eine Säure liefert, welche mit keiner der aus den Kohlehydraten auf dieselbe Weise erhaltenen Säure identisch ist.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass die Ausbeuteverhältnisse ziemlich schlechte sind.

Wir beabsichtigen, das Gallisin auch der Einwirkung von Chlor auszusetzen, vielleicht können wir die Ausbeute erhöhen und ein Pro-

dukt von günstigeren Eigenschaften erzielen, welches letztere, nach allem bis jetzt in dieser Richtung bekannt gewordenen Thatsächlichen, ziemlich unwahrscheinlich ist.

3. Ueber die Produkte der trockenen Destillation des Gallisins mit Kalk.

Von einem Mischen des trockenen Gallisins mit Kalk musste, wegen der ausserordentlichen Hygroskopicität des letzteren, Umgang genommen werden.

Es wurde eine wässerige Gallisinlösung von bekanntem Gehalte stark eingeengt und der Syrup mit ungefähr einem Viertel der nothwendigen Kalkmenge verrieben, bis nur mehr harte Brocken vorhanden waren. Diese wurden gemahlen und hierauf mit dem Reste des Kalks so lange unter energischem Reiben gemischt, bis das Ganze ein gleichmässig feines, dem Ansehen nach homogenes, weisses Pulver darstellte. Die im Ganzen verwendete Kalkmenge betrug dem Gewichte nach das vierfache der Gallisinmenge.

Bei der Destillation bläht sich die Mischung stark auf und erreicht ein fast zweimal so grosses Volumen, wie anfangs.

Im Uebrigen verläuft der Process ganz so, wie ihn Frémy[1]) beschreibt. Nur muss die Temperatur höher gehalten werden, weil gerade diejenigen Theilchen des Kalks, die mit den Gallisintheilchen in innigster Berührung sind, schon durch den Wassergehalt des ursprünglichen Syrups hydratisirt wurden.

Das Destillat besteht aus zwei Schichten, einer wässerigen und einer öligen.

Da uns nur wenig Material zu Gebote stand, so mussten wir uns darauf beschränken, im wässerigen Theile des Destillates Essigsäure und Aceton qualitativ nachzuweisen.

Aus der geringen Menge öligen Destillates gelang es uns, etwas von einer zwischen 82 und 86° C. siedenden Flüssigkeit zu gewinnen, welche ausgeprägt den Habitus des Frémy'schen Metacetons trägt und aller Wahrscheinlichkeit nach mit diesem Körper identisch ist.

4. Ueber die Veränderung des Gallisins durch Pankreas.

In einem Vortrage[2]), den Soxhlet auf der Generalversammlung deutscher Spiritusinteressenten gehalten, theilte er die Dextrinarten, je nach ihrer Entstehung, in Diastasedextrine und Säuredextrine ein.

Die Diastasedextrine haben nach Soxhlet die Eigenschaft, durch Pankreas in eine durch Hefe erregbare Form übergeführt zu werden,

[1]) Ann. Chem. Pharm. 15, 278.
[2]) Industrieblätter 1884, 17, 132.

d. h. in eine Form, in welcher sie der alkoholischen Gährung fähig sind. Den Säuredextrinen soll diese Eigenschaft gänzlich abgehen.

Soxhlet selbst erklärte in dem citirten Vortrage, dass er die unvergährbare Substanz im Stärkezucker zu den Säuredextrinen zähle.

Es war interessant, diesbezügliche Versuche mit absolut zuckerfreiem Gallisin vorzunehmen.

Es wurde ein Präparat verwendet, welches, nach der in der ersten Abhandlung gegebenen Vorschrift, auf das sorgfältigste bereitet worden war.

Die Pankreaslösung war nach bewährter Angabe hergestellt, die Hefe frisch und wirksam.

Die bei unseren Versuchen ermittelten Resultate bestätigen die Behauptung Soxhlet's nicht.

Wenn man Gallisin in mässig concentrirter Lösung mit Pankreas nur ganz kurze Zeit stehen lässt, so kann beim nachherigen Versetzen mit Hefe allerdings keine Gährung beobachtet werden.

Lässt man aber das Gallisin längere Zeit mit Pankreas in Berührung und sorgt für einen ganz mässig warmen Raum, in dem man das Gemisch sich selbst überlässt, so tritt nun einige Zeit nach Hinzufügung von Hefe eine je nach der Dauer der Einwirkung des Pankreas mehr oder weniger lebhafte Gasentwickelung ein, und es lässt sich aus der so weit als möglich vergohrenen Flüssigkeit relativ viel eines farblosen Liquidums gewinnen, welches, mehrere Male über wasserfreiem Kupfersulfat destillirt, ein Präparat liefert, welches den Geruch, Geschmack und Siedepunkt des Aethylalkohols zeigt.

Jodoformreaktion und Xanthogenatbildung treten selbstverständlich in ausgezeichneter Schönheit auf.

Fasst man das Vorhergehende kurz zusammen, so kann man sagen:

Das Gallisin (das Säuredextrin im Stärkezucker nach Soxhlet) ist durch Pankreas in eine durch Hefe erregbare Form überführbar. Die Menge des aus gegebenem Gallisinquantum entstehenden Aethylalkohol oder in erster Linie die Menge der gebildeten der alkoholischen Gährung fähigen Substanz ist abhängig von der Dauer der Berührung zwischen Gallisin und Pankreas und wächst mit jener.

Eine vollständige Ueberführung des Gallisins in eine erregbare Form ist uns bis jetzt nicht gelungen.

5. Ueber einige Versuche zur Feststellung des specifischen Drehungsvermögens des reinen Gallisins.

Schon in der ersten Abhandlung finden sich einige Daten über das Drehungsvermögen des Gallisins in wässeriger Lösung und ist auf pag. 1007 eine kleine Tabelle abgedruckt, aus welcher hervorgeht,

dass das specifische Drehungsvermögen des neuen Körpers mit steigendem Wassergehalte der Lösung nicht unerheblich wachse.

Eine grosse Zahl neuer Versuche hat diese Thatsache bestätigt.

Verwendet wurden absolut reine Gallisinlösungen variabler Concentration unter steter Berücksichtigung ihres specifischen Gewichtes, bezogen auf Wasser von 4° C. als Einheit.

In der folgenden Tabelle bezeichnet:

a die Menge Gallisin auf 100 ccm Lösung,

a_1 die Menge Gallisin auf 100 g Lösung,

p das specifische Gewicht der Lösungen,

q die Menge Wasser in 100 g Lösung,

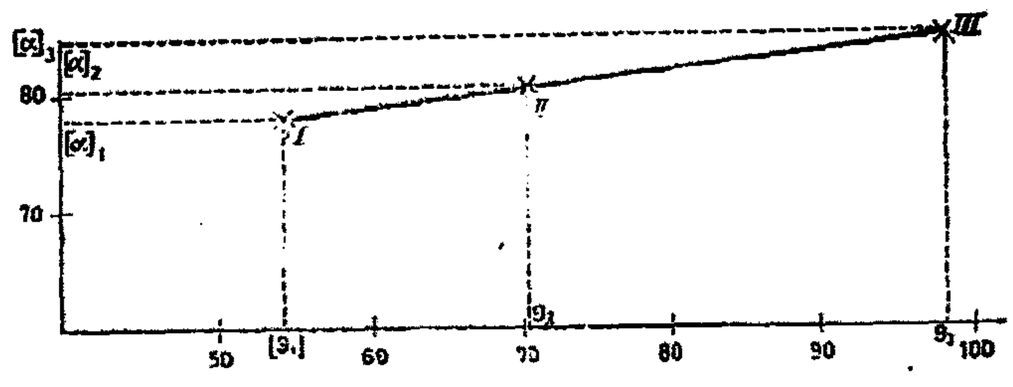
α den Drehungswinkel der betreffenden Lösung,

$[\alpha]_D$ die nach der Formel $\frac{\alpha}{ld}$ berechnete jeweilige specifische Drehung, wo l die Rohrlänge in Decimetern und d die Menge Gallisin im Kubikcentimeter Lösung bedeutet.

No.	a	a_1	p	q	α	$[\alpha]_D$
I.	54.5808	45.8655	1.191805	54.1345	84.40	77.32
II.	32.0335	29.3426	1.091723	70.6574	56.48	80.14
III.	1.63882	1.6405	0.998959	98.3595	3.06	84.91

Wenn man nun die Werthe von q (q_1, q_2, q_3) als Abscissen und die Werthe von $[\alpha]_D$ ($[\alpha_1]$, $[\alpha_2]$, $[\alpha_3]$) als Ordinaten in ein rechtwinkeliges Coordinatensystem einträgt, so erhält man, wie die unten stehende Figur zeigt, eine fast gerade Linie, d. h.:

Das specifische Drehungsvermögen des Gallisins in wässeriger Lösung steigt annähernd proportional mit zunehmender Menge des Lösungsmittels.



Mit anderen Worten, es ist die Steigerung des specifischen Drehungsvermögens $[\alpha]_2 - [\alpha]_1$, $[\alpha]_3 - [\alpha]_1$, $[\alpha]_3 - [\alpha]_2$ eine Funktion des

steigenden Gehaltes der Lösungen an Wasser $q_2 - q_1$, $q_3 - q_1$, $q_3 - q_2$, also:

$$[\alpha]_2 - [\alpha]_1 = B(q_2 - q_1),$$
$$[\alpha]_3 - [\alpha]_1 = B(q_3 - q_1),$$
$$[\alpha]_3 - [\alpha]_2 = B(q_3 - q_2),$$

wo B eine Constante ist, welche angiebt, in welchem Maasse sich das specifische Drehungsvermögen mit zunehmendem Wassergehalte ändert.

Für die betreffenden Werthe von $[\alpha]$ gelten nun folgende Gleichungen: $[\alpha]_1 = A + Bq_1$, $[\alpha]_2 = A + Bq_2$, $[\alpha]_3 = A + Bq_3$, wobei A eine Constante ist und das specifische Drehungsvermögen des reinen Gallisins für sich repräsentirt.

Aus	I. und	II. ergiebt sich	$A = 68.09$,	$B = +0.17067$
»	I. »	III. » »	$A = 68.03$,	$B = +0.171620$
»	III. »	II. » »	$A = 67.99$,	$B = +0.171487$
Im Mittel als		. . . . .	$A = 68.036$,	$B = +0.171484$ *)

und allgemein

$$[\alpha]_D = 68.036 + 0.171481q.$$

6. Ueber die Analyse des käuflichen Stärkezuckers mit Berücksichtigung und quantitativer Bestimmung des Gallisins.

Man pflegte bis jetzt die Analyse des käuflichen Stärkezuckers in der Weise auszuführen, dass man neben einer Bestimmung des Wasser- und Aschengehaltes noch eine Titrirung von Fehling'scher oder Knapp'scher Lösung mit der ungefähr 1procentigen Lösung des Präparats vornimmt, indem man die Beobachtung Neubauer's, dass die »unvergährbare Substanz« Fehlig'sche Lösung nur sehr wenig reducire, stillschweigend als richtig annimmt.

Anthon [1]) war der erste, welcher ein scharfsinniges Verfahren ausarbeitete zur Bestimmung alles dessen im käuflichen Stärkezucker, was nicht Zucker, aber auch nicht Wasser und Asche ist. Es liegt auf der Hand, dass dasjenige, was nach diesem Verfahren bestimmt wird, der Hauptsache nach Gallisin ist.

Dieses Verfahren stützt sich auf die Beobachtung, dass das specifische Gewicht einer wässerigen Lösung von käuflichem Traubenzucker um so höher ist gegenüber dem einer reinen Glucoselösung von demselben Gehalte an fester Substanz, je mehr »Nichtzucker« in dem zu untersuchenden Material vorhanden ist.

---

*) Fresenius Zeitschr. f. anal. Chem. 15, 188.

[1]) Dingl. Journ. 151, 213.

Es ist hier nicht der Ort, um auf das Anthon'sche Verfahren näher einzugehen. Es ist ungewöhnlich zeitraubend und hat alle die Mängel, welche den Methoden mit empirisch ermittelten Tabellen anhaften.

Versuche, die im Wesentlichen schon in der ersten Abhandlung veröffentlicht wurden, haben dargethan, dass die Neubauer'sche Beobachtung bezüglich der Reduktionsfähigkeit des Gallisins gegenüber Fehling'scher Lösung dem Thatsächlichen widerspricht.

Das Gallisin reducirt Fehling'sche Lösung, und zwar werden 100ccm dieser Lösung durch 1.09784g Gallisin verbraucht.

Es erübrigt noch, eine Methode anzugeben, welche gestattet, Gallisin und Traubenzucker vollkommen genau neben einander zu bestimmen.

Das Verfahren besteht wesentlich darin, dass man mit einer weniger als einprocentigen Lösung des zu untersuchenden Stärkezuckers Fehling'sche Lösung titrirt und so feststellt, wie viel reducirende Substanz, Glucose und Gallisin im käuflichen Stärkezucker vorhanden ist, ausgedrückt natürlich durch Kubikcentimeter Fehling'scher Flüssigkeit.

Eine zweite gewogene Menge Substanz lässt man, mit reiner Hefe angesetzt, möglichst vollständig vergähren, filtrirt und verdünnt zu einer, bei Annahme eines Gehaltes von 25 pCt. Gallisin im Stärkezucker, $^1/_2$procentigen Lösung. Mit dieser titrirt man wieder Fehling'sche Lösung und erhält auf diese Weise direkt den Gallisingehalt. Eine einfache Rechnung ergiebt die Glucose. Man arbeitet am besten so, dass man ungefähr 20 g des Untersuchungsmaterials zu einem kleinen Volumen löst und in zwei Theile theilt. Der eine Theil 10 g wird auf 1 L mit Wasser verdünnt und titrirt. Der andere Theil wird mit Hefe vergohren, auf $^1/_2$ L verdünnt und mit Fehling'scher Flüssigkeit titrirt.

Sei A die gewogene Menge Substanz,

a die Zahl Kubikcentimeter Fehling'scher Lösung, verbraucht von $\frac{A}{2}$ g ursprünglicher Subtanz,

b die Zahl Kubikcentimeter, verbraucht von $\frac{A}{2}$ vergohrener Substanz.

Sei ferner vorausgesetzt, dass:

100 ccm Fehling'scher Lösung 1.09784 g Gallisin
und 105.2 ccm » » 0.5g Glucose nach Soxhlet[1])

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 21, 227.

entsprechen, dann ist nach dem Ansatze $100 : 1.09784 = b : x$

$$x = \frac{b \cdot 1.09784}{100} \text{ die Menge Gallisin in } \frac{A}{2} \text{ Substanz}$$

und nach dem Ansatze $105.2 : 0.5 = (a - b) : y$

$$y = \frac{0.5\,(a-b)}{105.2} \text{ die Menge Glucose in } \frac{A}{2} \text{ Substanz}$$

oder $$\frac{2 \times 1.09784\, b}{100} \text{ die Menge Gallisin in A}$$

und $$\frac{2 \times 0.5\,(a-b)}{105.2} \text{ die Menge Glucose in A.}$$

Nach dem Ansatze $A : \frac{2 \times 1.09784}{100}\, b = 100 : x_1$ ergiebt sich

$$x_1 = 2.19568\, \frac{b}{A} \text{ (I) als Procentgehalt an Gallisin,}$$

und nach dem Ansatze $A : \frac{(a-b)}{105.2} = 100 : y_1$

$$y_1 = \frac{100}{105.2} \cdot \frac{a-b}{A} \text{ (II) als Procentgehalt an Glucose.}$$

Beispiel: 20 g Stärkezucker auf 200 ccm Lösung gebracht. 100 ccm dieser Lösung zu 1 L mit Wasser verdünnt. 50 ccm Fehling bedürfen zur Reduktion 31.6 ccm dieser Lösung, somit 1000 ccm, enthaltend 10 g Substanz, 1582 ccm Fehling. 100 ccm der Stärkezuckerlösung wurden mit Hefe vergohren, filtrirt, auf ½ L verdünnt.

Berechneter Gesammtverbrauch auf ½ L ist 182 ccm Fehling.

Es ist also $A = 20$, $a = 1582$, $b = 132$ und $\frac{b}{A} = \frac{182}{20} = 9{,}1$,

$$\frac{a-b}{A} = \frac{1400}{20} = 70$$

und $9.1 \times 2.19563 = 19.98$ pCt. Gallisin, nach I,

$$70 \times \frac{100}{105.2} = 70 \times 0.95057 = 66.54 \text{ pCt. Glucose, nach II.}$$

Zum Schlusse führen wir noch eine kleine Tabelle an, welche die Resultate enthält, die wir bei Untersuchung verschiedener Stärkezuckersorten des Handels nach unserer Methode erhalten haben.

No.	Asche	Wasser	Glucose	Gallisin
1	0.27	15.77	61.47	22.49
2	0.37	14.94	63.25	21.44
3	0.29	14.11	64.90	20.70
4	0.33	16.61	63.36	19.70
5	0.25	17.60	62.52	19.63
6	0.33	17.07	66.69	15.91
7	0.25	21.10	64.21	14.44
8	0.20	20.84	68.51	10.45
9	0.18	18.92	72.60	8.30
10	0.18	18.87	73.70	7.25
11	0.19	21.59	21.40	6.82

Wiesbaden. Schmitt's Laboratorium.

---

535. Alex. Classen: Quantitative Analyse durch Elektrolyse.

[Dritte Mittheilung.]

[Aus dem unorganischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

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

Seit der letzten Publication über diesen Gegenstand [1]) habe ich mich unausgesetzt mit der weiteren Ausbildung dieses Verfahrens beschäftigt und möchte, ehe ich auf die erhaltenen Resultate näher eingehe, zunächst einige allgemeine Bemerkungen vorausschicken. Zur Elektrolyse werden entweder galvanische Elemente (Bunsen-, Meidinger-, auch Leclanché- oder Daniel'sche Elemente) oder auch thermoelektrische Säulen empfohlen. Die Elemente von Meidinger u. s. w., welche längere Zeit hindurch constante Ströme liefern, sind nur in einzelnen Fällen, so z. B. zur Fällung von Kupfer, Wismuth und Cadmium anwendbar, da, auch bei Vereinigung einer grösseren Anzahl derselben, die Stromstärke zu gering ist, um die quantitative Ausscheidung der meisten Metalle aus den Lösungen der oxalsauren

*) Siehe S. 2380.

[1]) Diese Berichte XIV, 2771.

Doppelsalze zu bewirken. Diese Elemente können überhaupt entbehrt oder ersetzt werden durch das Bunsen'sche Element, wenn man zur Erzeugung schwächerer Ströme, so zur Bestimmung von Kupfer u. s. w. zwei Bunsen'sche Elemente nebeneinander, also gleichnamige Pole, verbindet, so dass dieselben ein grosses Element ausmachen. Diese Combination wende ich zur Bestimmung der genannten Metalle an, welche Neigung haben, sich, bei rascher Reduktion, schwammig auszuscheiden.

Was die thermoelektrischen Säulen anbelangt, so sind diese Apparate wenig zu empfehlen, da die Stromstärke für viele Bestimmungen und Trennungen nicht ausreicht, auch die Säulen bei längerem Gebrauch den Dienst versagen und dann schwer oder gar nicht zu repariren sind. Für meine Untersuchungen habe ich schon seit längerer Zeit eine kleine Siemens'sche magnet-elektrische Maschine im Gebrauch, welche ich mit einer Vorrichtung versehen habe, um beliebig starke Ströme zu erzeugen. Auf der Achse des Induktors der Maschine ist eine Riemscheibe angebracht, welche mit einer zweiten Scheibe auf einem Vorgelege correspondirt. Das Vorgelege trägt eine Riemscheibe mit fünf Stufen von 30, 25, 20, 15 und 10 Centimeter Durchmesser und correspondirt mit einem zweiten Vorgelege, sowie Stufenriemscheiben von gleicher Construktion. Das Vorgelege ist mit zwei Wechselscheiben (feste und lose Scheibe zum Ausrücken) versehen und steht mit der Haupttransmission in Verbindung. Je nachdem man also die Stufenscheiben wechselt, wird auch die Tourenzahl der magnet-elektrischen Maschine verändert. Die beobachtete Geschwindigkeit der Maschine beträgt bei dieser Anordnung 700, 500, 300, 200 und 100 Umdrehungen in einer Minute. Um die Stromstärke noch mehr reguliren zu können, habe ich noch einen Stromregulator mit Widerstandsspiralen und sechs Contacten (= 0.01, 0.02, 0.06, 1.45 und 3 Ohm) eingeschaltet, so dass ich im Stande bin, die Maschine zu allen Bestimmungen und Trennungen zu verwenden. Die Wirkung dieses Rheostaten geht aus folgenden Daten hervor.

Grösste	Geschwind.	d.	Maschine	mit	0	Ohm-Widerstand:		7.46	Ampère[1].
»	»	»	»	»	3	»	»	2.20	»
Zweite	»	»	»	»	0	»	»	4.62	»
»	»	»	»	»	3	»	»	1.30	»
Dritte	»	»	»	»	0	»	»	1.95	»
»	»	»	»	»	3	»	»	0.57	»
Vierte	»	»	»	»	0	»	»	0.54	»
»	»	»	»	»	3	»	»	0.09	»
Fünfte	»	»	»	»	0	»	»	0.28	»
»	»	»	»	»	3	»	»	0.02	»

[1]) 1 Ampère = 10.436 ccm Knallgas in einer Minute.

An Stelle der beiden, für negative und positive Elektrode bestimmten Messingstative wende ich jetzt ein einziges Stativ an, welches mit einem Ring für die Platinschale und mit einem, zur Aufnahme der positiven Elektrode bestimmten, isolirten Arm versehen ist. Als negative Elektrode benutze ich nach wie vor eine dünn ausgeschlagene Platinschale, circa 35—37 g schwer, von 9 cm Durchmesser, 4.2 cm Tiefe und circa 225 ccm Wasserinhalt. Die von mir früher benutzten, mit Platin ausgelegten Nickelschalen haben sich nicht bewährt. Platintiegel an Stelle der Schalen anzuwenden, ist nur in den Fällen statthaft, wo es sich um Ausfällung weniger Milligramme irgend eines Metalls handelt, da die Entfernung der beiden Elektroden nicht genügend ist, um eine compakte Ausscheidung eines Metalles zu ermöglichen. Es ist selbstverständlich, dass die als negative Elektrode dienende Platinschale vor Aufnahme der zu elektrolysirenden Flüssigkeit tadellos gereinigt und entfettet werden muss, da im anderen Falle das sich ausscheidende Metall unmöglich festhaften kann. Schalen, welche im Laufe der Zeit auf der Innenseite rauh geworden, verkratzt oder verbogen sind, können ebenfalls nicht zur Elektrolyse verwandt werden. Mehrere Metalle scheiden sich in gehämmerten Schalen weniger gut ab, wie in glatten, auf der Drehbank polirten. Wendet man z. B. gehämmerte Schalen zur Ausscheidung von Zink aus dem oxalsauren Doppelsalz an, so resultirt, nach dem Auflösen des Metalls in Säure, stets ein grauer Anflug (wahrscheinlich eine Legirung von Zink mit Platin), welcher selbst durch Schmelzen mit Kaliumhydrosulfat schwer entfernt werden kann und weitere Ausscheidungen von Metallen in der Schale erschwert. Aus letzterem Grunde ist demnach zu empfehlen, tadellos glatt polirte und vor allem gut gereinigte Schalen zur Elektrolyse anzuwenden und dieselben ausschliesslich zu dem gedachten Zweck zu reserviren.

Zur Bestimmung von Kupfer und Cadmium.

Beide Metalle lassen sich, wie ich bereits früher mittheilte [1]), durch Elektrolyse der oxalsauren Ammoniumdoppelsalze quantitativ ausscheiden. Wendet man hierzu den Strom von zwei Bunsen'schen Elementen, mit 8—10 ccm Knallgas pro Stunde, an, so scheiden sich die Metalle nicht compakt genug aus, um mit Genauigkeit bestimmt werden zu können. Die Bestimmung gelingt indess leicht und genau, wenn man zwei Bunsen'sche Elemente nebeneinander verbindet, so dass dieselben wie ein grosses Element wirken. Zu diesen Bestimmungen speciell ist es vortheilhafter, die verdünnte Schwefelsäure durch

[1]) Diese Berichte XIV, 1627.

eine 15procentige Chlorammoniumlösung zur Füllung der Elemente zu ersetzen, weil der Strom constanter bleibt. Zur Ausscheidung von circa 0.15 g Kupfer oder Cadmium sind 10—12 Stunden erforderlich. Bezüglich der Erkennung der Endreaktion bei der Electrolyse des Kupfersalzes bemerke ich noch, dass das Verhalten gegen Ammoniak, bei Gegenwart von Oxalsäure, nicht empfindlich genug und besser eine frisch bereitete Lösung von Ferrocyankalium anzuwenden ist.

Von den nach diesem Verfahren ausgeführten Bestimmungen führe ich folgende an:

Angewandt:	Gefunden:
Kupfer	Kupfer
0.1425 g	0.1425 g
—	0.1420
—	0.1425
—	0.1425
—	0.1425
—	0.1420
Cadmium	Cadmium
0.1235 g	0.12325 g
0.1480	0.1470
0.2385	0.2380

Aus der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung lässt sich das Kupfer mit schwachen Strömen ebenfalls schön compakt und quantitativ ausscheiden. Diese Methode hat indess den Uebelstand, dass das Auswaschen des Metalls ohne Unterbrechung des Stroms geschehen muss, wodurch eine grössere Quantität von Flüssigkeit erhalten wird, welche die Bestimmung anderer Substanzen erschwert. Die Thatsache, dass das Kupfer durch schwache Ströme quantitativ aus einer, mit überschüssigem Ammoniumoxalat versetzten Lösung ausgeschieden wird, lässt sich zur Trennung von denjenigen Metallen benutzen, welche nur durch stärkere Ströme reducirt werden. Bei den nachfolgenden Versuchen wurde das Kupfer stets durch zwei nebeneinander verbundene Bunsen'sche Elemente in der Kälte ausgeschieden und der Strom nach 10—12 Stunden unterbrochen.

Trennung des Kupfers von Eisen.

Als Ausgangssubstanz diente Eisenoxydalaun und Kupfersulfat, deren Gehalt besonders fixirt wurde. Die Lösung beider Salze wurde mit der Lösung von Ammoniumoxalat im Ueberschuss versetzt und, wie oben angegeben, elektrolysirt. Um in der von Kupfer befreiten Flüssigkeit das Eisen zu bestimmen, braucht man nur einige Gramm

Ammoniumoxalat in derselben aufzulösen und dann, unter Anwendung von 2 Bunsen'schen Elementen (übereinander verbunden), zu elektrolysiren.

Angewandt: Kupfer	Angewandt: Eisen	Gefunden: Kupfer
0.14225 g	0.1 g	0.1425 g
—	—	0.14225
—	—	0.1420
—	—	0.1425
—	—	0.1420
—	0.2	0.1420
—	0.3	0.14225
—	0.8	0.1420
—	0.05	0.1425
—	0.025	0.1423
—	0.01	0.1420
—	0.07	0.1420

Trennung des Kupfers von Nickel.

Das Verfahren ist dasselbe wie vorhin.

Angewandt: Kupfer	Angewandt: Nickel	Gefunden: Kupfer
0.14225 g	0.1 g	0.14275 g
—	—	0.1425
—	0.2	0.1430
—	—	0.1427
—	0.3	0.1425
—	—	0.1420

Trennung des Kupfers von Kobalt.

Dieselbe wird wie die von Eisen ausgeführt.

Angewandt: Kupfer	Angewandt: Kobalt	Gefunden: Kobalt
0.14225 g	0.1 g	0.1420 g
—	—	0.1425
—	—	0.14227
—	0.5	0.1425
—	0.01	0.1425
—	0.025	0.14225

Trennung des Kupfers von Chrom.

Bei Gegenwart von Chromoxyd zeichnet sich das ausgeschiedene Kupfer durch besonders lebhaften Glanz aus, eine Erscheinung, die

ich auch stets bei der Elektrolyse von Eisen-, Nickel- und Kobaltsalzen, bei Gegenwart von Chromoxyd, beobachtete. Als Ausgangsmaterial dienten Chromalaun und Kupfersulfat.

Angewandt:		Gefunden:
Kupfer	Chrom	Kupfer
0.1100 g	0.1 g	0.1105 g
—	—	0.1105
—	—	0.0990
—	0.3	0.11025
—	0.8	0.1100
—	0.01	0.0995

Trennung des Kupfers von Magnesium.

Angewandt:		Gefunden:
Kupfer	Magnesium	Kupfer
0.1100 g	0.1 g	0.1100 g
—	0.3	0.1105
—	0.05	0.1100

Trennung des Kupfers von Thonerde.

Angewandt:		Gefunden:
Kupfer	Thonerde	Kupfer
0.1100 g	0.1 g	0.1100 g
—	0.3	0.1100
—	0.05	0.11075

Trennung des Kupfers von Phosphorsäure.

Angewandt:		Gefunden:
Kupfer	Phosphorsäure	Kupfer
0.1100 g	0.1 g	0.1100 g
—	0.3	0.1105
—	0.05	0.1100

Trennung des Kupfers von Mangan.

Elektrolysirt man die oxalsauren Ammoniumdoppelverbindungen der beiden Metalle in erwähnter Art, so wird nur ein geringer Theil des Mangans auf der positiven Elektrode ausgeschieden. Die Elektrolyse der Lösung erfordert einen möglichst constanten Strom, da, bei zu langsamer Reduktion, das Mangansuperoxyd sich partiell auf der negativen Elektrode ablagern kann.

Die folgenden Versuche wurden ebenfalls unter Anwendung von zwei nebeneinander verbundenen Bunsen'schen Elementen mit Salmiakfüllung ausgeführt.

Angewandt: Kupfer	Angewandt: Mangan	Gefunden: Kupfer
0.1105 g	0.1 g	0.1100 g
—	—	0.1099
—	—	0.1105
—	0.3	0.1105
—	—	0.1100
—	—	0.1100
—	—	0.1100
—	0.8	0.1105
—	—	0.1100
—	—	0.1100
—	—	0.1100
—	0.025	0.1105
—	0.05	0.1110
—	0.01	0.11075
—	—	0.1100

Trennung des Kupfers von Zink.

Die Trennung des Kupfers von Zink gelingt aus der Lösung der oxalsauren Ammoniumdoppelsalze nur dann, wenn man den Strom nicht länger einwirken lässt, als zur Fällung des Kupfers erforderlich ist. Dagegen gelingt die Scheidung leicht, wenn man die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung der beiden Metalle elektrolysirt.

Angewandt: Kupfer	Angewandt: Zink	Gefunden: Kupfer
0.1422 g	0.1 g	0.1420 g
—	—	0.1425
—	—	0.1430
—	—	0.1430

Die Scheidung des Kupfers von Antimon und Arsen gelingt nicht, wenn die Menge der letzteren einigermaassen bedeutend ist. Bei der Elektrolyse der oxalsauren Ammoniumdoppelverbindungen von Kupfer und Quecksilber und Kupfer und Wismuth scheiden sich, wie vorauszusehen ist, jedesmal beide Metalle aus. Cadmium von Kupfer durch Elektrolyse der genannten Doppelsalze zu trennen, ist ebenfalls nicht möglich, ebensowenig gelingt die Trennung aus der mit Schwefelsäure versetzten Lösung, wenn die Einwirkung des Stroms unnöthig lange fortdauert. Dagegen lassen sich beide Metalle aus der mit Salpetersäure angesäuerten Auflösung quantitativ trennen.

Bestimmung von Antimon.

Wie ich bereits früher berichtete [1]), lässt sich das Antimon aus einer mit Schwefelammonium im Ueberschuss versetzten, kalten Lösung als Metall elektrolytisch ausscheiden. Das zur Anwendung kommende Schwefelammonium darf indess kein freies Ammoniak oder Polysulfide enthalten, da sonst die Fällung nicht quantitativ ist. Es lässt sich sogar die Reduktion aus dem genannten Sulfosalze gänzlich verhindern, wenn man das anzuwendende Schwefelammonium mit Schwefel sättigt. Zur Bestimmung verwendet man am besten das Ammoniumsulfhydrat, welches man in kleineren Quantitäten in verschlossenen Flaschen aufbewahrt. Zur Abscheidung darf kein zu starker Strom angewendet werden, da das Antimon sonst blättrig und nicht festhaftend ausgeschieden wird; eine Stromstärke, welche 2 bis 3 ccm Knallgas in einer Minute entspricht, ist für diese Bestimmungen ganz geeignet. Die Reduktion grösserer Mengen von Antimon bietet stets Schwierigkeiten, da dann das Antimon leicht pulverförmig oder blättrig ausfällt und nicht gewogen werden kann. Als höchste, quantitativ bestimmbare Menge lässt sich 0.15—0.2 g Antimonmetall annehmen.

Bei der Elektrolyse der mit Schwefelammonium versetzten Antimonlösung scheidet sich in der Regel oberhalb des Metalles, auf der Schale Schwefel ab, welcher sich durch Abspülen mit Wasser nicht entfernen lässt. Beim nachherigen Auswaschen des Metalles mit Alkohol und Reiben mit dem Finger oder eines mit Alkohol befeuchteten Tuches lässt sich indess die dünne Schwefellage leicht loslösen, ohne das festhabende Antimon abzureiben. Die Anwendung von Schwefelammonium hat aber stets etwas missliches, da bei Ausführung mehrerer Bestimmungen zu gleicher Zeit der Geruch unerträglich wird. Aus diesem Grunde habe ich weitere Versuche mit Natriummonosulfid, Kaliummonosulfid, ferner mit Kalium- und Natriumhydrosulfid angestellt, welche ergeben haben, dass aus den betreffenden Doppelsalzen mit Schwefelantimon die Abscheidung von Antimon gut gelingt. Es ist aber auch hierbei nicht ausser Acht zu lassen, dass bei Anwesenheit von Polysulfiden von Kalium oder Natrium, die Abscheidung entweder nicht quantitativ ist oder gänzlich verhindert werden kann und dass die Menge des auszuscheidenden Antimons höchstens 0.2 g betragen darf. Das anzuwendende Natrium- oder Kaliummonosulfid muss frei von Thonerde und Eisen sein [2]), da sonst bei der längeren Zeitdauer der

---

[1]) Diese Berichte XIV, 1629.

[2]) Die chemische Fabrik von H. Trommsdorf in Erfurt hat sich in letzterer Zeit mit der Reindarstellung dieser Präparate beschäftigt.

Elektrolyse Schwefeleisen und Aluminiumhydroxyd sich auf das ausgeschiedene Antimon auflagern. Bei Anwendung der letztgenannten Schwefelalkalien findet eine Ausscheidung von Schwefel auf der Platinschale nicht statt. Es ist anzuempfehlen, die mit Schwefelalkali in genügender Menge versetzte Antimonlösung mit kaltem Wasser stark zu verdünnen, da die Reduktion rascher vor sich geht und bei Anwendung einer Stromstärke von 2—3 ccm Knallgas in einer Minute, in 4—5 Stunden ca. 0.1 g Antimon ausgeschieden wird. Zur Reduktion benutze ich in der Regel zwei übereinander verbundene Bunsen'sche Elemente, welche bereits einige Tage in Thätigkeit waren oder eine Combination von einem Bunsen'schen mit einem Meidinger'schen oder Daniel'schen Element [1]).

Um zu prüfen, ob alles Antimon ausgeschieden ist, neigt man die Platinschale auf dem Messinggestell ein wenig, so dass die Flüssigkeit eine reine Fläche der Platinschale berührt, und lässt in dieser Stellung den Strom etwa eine viertel Stunde lang einwirken. Bleibt die betreffende Platinfläche rein, so ist die Elektrolyse beendet.

Fällung aus der Lösung in Natriummonosulfid.

Angewandt: Antimon.	Gefunden: Antimon.
0.0840 g	0.0835 g
—	0.0835
—	0.0835
—	0.0840
—	0.0840
0.0990	0.0985
—	0.0990
—	0.0990
0.1980	0.1970
—	0.1980
0.1050	0.1040
0.1635	0.1630
0.14875	0.1480
0.2150	0.2140

[1]) Wenn sich die Flüssigkeit während der Elektrolyse erwärmt, so ist der Strom zu stark und die Fällung nicht quantitativ.

Fällung aus Kaliumsulfhydrat.

Angewandt: Antimon.	Gefunden: Antimon.
0.0576 g	0.0574 g
0.0843	0.085
0.1818	0.1820
0.0818	0.0818
0.2480	0.2453
0.08712	0.0874
0.0941	0.0950
0.0601	0.0603
0.07125	0.0705

Fällung aus Natriumsulfhydrat.

Angewandt: Antimon.	Gefunden: Antimon.
0.1013 g	0.1018 g
0.1013	0.10125
0.0721	0.0717
0.0730	0.0729

Bestimmung von Zinn.

Zinn verhält sich bei der Elektrolyse des Ammoniumsulfosalzes wie Antimon. Versetzt man eine Lösung desselben (event. nach vorheriger Neutralisation mit Ammoniak) mit einer genügenden Menge von Schwefelammonium, verdünnt stark mit Wasser und elektrolysirt mit Hülfe von zwei Bunsen'schen Elementen, so wird das Zinn quantitativ als Metall gefällt.

Angewandt: Zinn.	Gefunden: Zinn.
0.1280 g	0.1270 g
—	0.1280
—	0.1280
—	0.1275
—	0.1270
—	0.1280
—	0.1275

Schwefelnatrium oder Schwefelkalium kann nicht angewendet werden, da aus verdünnter Lösung der betreffenden Sulfosalze das Zinn nur theilweise ausgeschieden wird. Das Verhalten von Zinnsulfid in concentrirtem Schwefelnatrium scheint zu einer quantitativen Trennung von Antimon verwerthbar zu sein und bin ich mit hierauf bezüglichen Versuchen noch beschäftigt.

Bestimmung von Platin (Kalium, Ammoniak).

Die Verbindungen des Platins werden durch den galvanischen Strom ausserordentlich leicht, unter Abscheidung von Metall auf der negativen Elektrode, zersetzt. Wendet man zur Elektrolyse einen Strom von zwei übereinander verbundenen Bunsen'schen Elementen an, so geht die Reduktion so rasch vor sich, dass das Platin sich als Mohr ausscheidet und in dieser Form nicht genau bestimmt werden kann. Bei Anwendung eines einzigen Bunsen'schen Elementes scheidet das Metall sich indess so compakt aus, dass es von gehämmertem Platin nicht zu unterscheiden ist. Es gelingt in gedachter Art leicht, nach und nach, grössere Quantitäten von Platin auf die als negative Elektrode dienende Platinschale aufzulagern, ohne das Aussehen derselben zu verändern. Zur Bestimmung von Platin in seinen Salzen kann man die Lösung entweder mit Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure schwach ansäuern oder auch mit Ammonium- oder Kaliumoxalat versetzen und, unter gelindem Erwärmen, elektrolysiren.

Hr. W. Halberstadt hat eine Reihe hierauf bezüglicher Versuche angestellt und folgende Resultate erhalten.

Bestimmung von Platin in mit Salzsäure angesäuerter Lösung.

Angewandt: Platin	Gefunden: Platin
0.088 g	0.088 g
0.1320	0.1320
0.1470	0.1467
0.1490	0.1490
0.1765	0.1760
0.3050	0.3047

Fällung aus der Lösung von Kalium- oder Ammoniumoxalat

Angewandt: Platin	Gefunden Platin
0.1980 g	0.1980 g
0.2974	0.2972
0.6265	0.6262

Bestimmung von Platin in reinem Ammoniumplatinchlorid.

Angewandt: Ammoniumplatinchlorid	Gefunden: Platin	
0.9474 g	0.4161 g	= 43.920 pCt.
1.1069	0.4865	= 43.951 »
1.5101	0.6634	= 43.930 »
3.5644	1.5660	= 43.934 »
9.8425	4.3253	= 43.945 »

Bestimmung von Platin in reinem Kaliumplatinchlorid.

Angewandt: Kaliumplatinchlorid	Gefunden: Platin	
1.0933 g	0.4387 g	= 40.126 pCt.
1.3560	0.5438	= 40.103 »
1.7345	0.6956	= 40.104 »
2.0054	0.8038	= 40.081 »
2.0666	0.8291	= 40.117 »
8.2558	3.3110	= 40.105 »
1.2759	0.5118	= 40.112 »
2.7249	1.0929	= 40.108 »

Bestimmung von Platin in reinem Kaliumplatinbromid.

Angewandt: Kaliumplatinbromid	Gefunden: Platin	
2.2110 g	0.5726 g	= 25.898 pCt.
3.1642	0.8188	= 25.877 »
5.3752	1.3914	= 25.885 »
1.3148	0.3403	= 25.882 »
1.5543	0.4025	= 25.895 »
2.8691	0.7428	= 25.889 »

Bestimmung von Platin in reinem Ammoniumplatinbromid.

Angewandt: Ammoniumplatinbromid	Gefunden: Platin	
1.6744 g	0.4591 g	= 27.418 pCt.
1.6052	0.4397	= 27.392 »
1.5586	0.4272	= 27.409 »
1.6052	0.4397	= 27.392 »

Bestimmung von Platin in reinem Platintetrabromid.

Das Salz wird in der Lösung von Bromwasserstoffsäure der Elektrolyse mit einem Bunsen'schen Element unterworfen.

Angewandt: Platintetrabromid	Gefunden: Platin	
1.2588 g	0.4763 g	= 37.837 pCt.
1.4937	0.5649	= 37.819 »

Hr. Halberstadt hat auch über die Zeitdauer der Abscheidung des Platins mit Hülfe von einem Bunsen'schen Element Versuche angestellt und folgende Ergebnisse erhalten.

Eine Platinchloridlösung 0.6 g Platin enthaltend, wurde zu 200 ccm mit Wasser verdünnt und elektrolysirt. Nach 5 Stunden waren 0.4581 g Platin ausgeschieden. Mit Ammoniumoxalat versetzt, schieden sich nach 2 Stunden aus: 0.0996 g Platin. Vier Meidinger'sche Elemente fällten aus schwach salzsaurer Lösung 0.737 g Platin in 24 Stunden. 0.5 g Ammoniumplatinchlorid in 100 ccm Wasser gelöst und mit Ammoniumoxalat versetzt, lieferten 0.208 g Platin nach 5 stündiger Einwirkung eines Bunsen'schen Elementes. 0.6042 g Kaliumplatinchlorid in 150 ccm Wasser gelöst, mit 30 Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 : 6) angesäuert, gaben nach 4 Stunden 0.2017 g Platin. 0.5015 g desselben Salzes lieferten nach 2 Stunden 0.0956 g Platin. 0.4545 g in 100 ccm Wasser gelöst, ohne Zusatz von Schwefelsäure elektrolysirt, gaben in 3 Stunden 0.0688 g Platin. 0.340 g Kaliumplatinchlorid in gleicher Weise behandelt, 0.0378 g Platin in 4 Stunden.

Es ist bereits wiederholt auf die Ungenauigkeit der Bestimmung des Kaliums in Form von Kaliumplatinchlorid hingewiesen worden und dürfte es demnach vorzuziehen sein, zu genauen Kalium-, Ammoniak- und Stickstoffbestimmungen das Platin durch Elektrolyse der Doppelsalze zu bestimmen, besonders, da die Ausscheidung des Platins noch weniger Zeit in Anspruch nimmt, als das Trocknen der Platinverbindungen.

Trennung des Eisens von Kobalt.

Zur Bestimmung beider Metalle elektrolysirt man die Lösung der oxalsauren Doppelsalze mit Hülfe von zwei übereinander verbundenen Bunsen'schen Elementen, ermittelt sowohl die Summe von Eisen mit Kobalt als auch das Eisen titrimetrisch. Zur Ausführung versetzt man die Lösung mit einigen Cubikcentimetern Kaliumoxalat (1 : 3), fügt, je nach der Menge der angewandten Substanz, 2—4 g Ammoniumoxalat hinzu, erwärmt und elektrolysirt. Die Elektrolyse ist, je nach der Menge, in 3—5 Stunden beendet. Hat man das Gewicht von Eisen und Kobalt festgestellt, so löst man den Rückstand in verdünnter Schwefelsäure (man übergiesst mit verdünnter Schwefelsäure und fügt nach und nach concentrirte Säure hinzu, so dass sich die Flüssigkeit erhitzt) und bestimmt das Eisen mit Kaliumpermanganat. Um die rothe Farbe des Kobaltsulfats zu compensiren, fügt man vorher die nöthige Menge von Nickelsulfat hinzu. Den Rückstand von Kobalt und Eisen kann man auch in Chlorwasserstoffsäure lösen, das Eisen mit Wasserstoffsuperoxyd oxydiren und, nach Verjagen des Ueberschusses durch Kochen, mit Zinnchlorür titriren.

Angewandt: Kobalt	Angewandt: Eisen	Gefunden: Kobalt + Eisen	Gefunden: Eisen
0.1087 g	0.0989 g	0.2075 g	0.0989 g
—	—	0.2080	0.0992
—	—	0.2075	0.0989
—	—	0.2080	0.0989
—	—	0.2072	0.0989
—	—	0.2085	0.0992
—	—	0.2070	0.0989
—	—	0.2070	0.0989

Angewandt: Kobalt	Angewandt: Eisen	Gefunden: Kobalt + Eisen	Gefunden: Eisen
0.1068 g	0.1481 g	0.2550 g	0.1482 g
—	—	0.2554	0.1482
—	—	0.2560	0.1485
—	—	0.2555	0.1482
—	—	0.2545	0.1478
—	—	0.2540	0.1482

Trennung des Eisens von Nickel.

Die Methode ist genau wie die vorige. Eisen und Nickel scheiden sich in Form einer schönen, weissen Legirung aus, welche von Platin kaum zu unterscheiden ist. Die Legirung ist ausserordentlich widerstandsfähig gegen Säuren und wird von verdünnter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure nur sehr langsam angegriffen. Um das Eisen in derselben zu bestimmen, muss man den Rückstand in der Wärme mit concentrirter Salzsäure behandeln und, falls das Eisen mit Permanganat titrirt wird, die Lösung mit nascirendem Wasserstoff reduciren. Einfacher ist, die Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd zu oxydiren und, nach Verjagen des Ueberschusses, das gebildete Eisenchlorid mit Zinnchlorür zu bestimmen.

Angewandt: Nickel	Angewandt: Eisen	Gefunden: Nickel + Eisen	Gefunden: Eisen
0.1059 g	0.0989 g	0.2045 g	0.0989 g.
—	—	0.2050	0.0989
—	—	0.2045	0.0989
—	—	0.2053	0.0989
0.1042	0.1482	0.2524	0.1482
—	—	0.2525	0.1482
—	—	0.2525	0.1482
—	—	0.2522	0.1482
0.1034	0.1978	0.3012	0.1978
—	—	0.3013	0.1978
—	—	0.3012	0.1978
—	—	0.3012	0.1978

Trennung des Eisens von Zink.

Unterwirft man die oxalsauren Doppelsalze von Eisen und Zink der Elektrolyse, so scheidet sich nicht eine Legirung, sondern zuerst Zink mit wenig Eisen auf der negativen Elektrode ab. Die Elektrolyse geht ganz glatt von statten und lässt sich die Summe beider Metalle leicht ermitteln, wenn der Zinkgehalt weniger als ein Drittel des Eisens beträgt. Bei höherem Zinkgehalt ist die Bestimmung beider Metalle unmöglich, da sich, bei voranschreitender Elektrolyse, das Zink, vielleicht in Folge Polarisation, unter lebhafter Gasentwickelung wieder löst und dann gleichzeitig ein Eisenoxydniederschlag entsteht.

Angewandt: Mischung von Eisen und Zink enthaltend:		Gefunden:		
Eisen	Zink	Eisen (titrirt)	Zink (berechnet)	Bemerkungen
92.26 pCt.	7.74 pCt.	92.20 pCt.	7.80 pCt.	—
—	—	92.21	7.79	—
—	—	92.26	7.74	—
—	—	92.25	7.75	—
85.6	14.4	85.6	14.4	—
—	—	85.59	14.41	—
—	—	85.6	14.4	—
—	—	85.6	14.4	—
80	20	80	20	—
—	—	80.1	19.9	—
—	—	79.9	20.1	—
—	—	80	20	—
—	—	80	20	—
74.9	25.1	72.2	27.8	Gegen Ende der Elektrolyse Zersetzung
—	—	72.6	27.4	desgleichen
—	—	77.5	22.5	desgleichen
—	—	76.4	23.6	desgleichen

Die Bestimmung von Eisen und Zink ist demnach nur beschränkter Anwendbarkeit fähig.

Trennung des Eisens von Uran.

Die Trennung beider beruht auf demselben Princip, wie die des Eisens von Aluminium[1]). Zur Ausführung bedarf man eines grossen

[1]) Diese Berichte XIV, 1632.

Ueberschusses von Ammoniumoxalat, um das Uran als Doppelsalz in Lösung zu halten, bis alles Eisen ausgeschieden ist. Die Reduktion von Eisen gelingt mit Hülfe von 2 Bunsen'schen Elementen in verhältnissmässig kurzer Zeit. Bei Anwendung stärkerer Ströme kann es, besonders wenn es an Ammoniumoxalat fehlt, eintreten, dass das Uran, infolge starker Erhitzung der Flüssigkeit und hierdurch bedingter Zersetzung des sich bildenden Ammoniumhydrocarbonats, als Hydroxyd ausfällt. Die Uranlösung wird, nach Bestimmung des Eisens, durch weiteres Elektrolysiren mit stärkeren Strömen von Oxalsäure befreit und schliesslich das Ammoniumcarbonat durch Erhitzen verjagt. Um den ausgeschiedenen fein vertheilten Uranniederschlag für die Filtration geeignet zu machen, versetzt man mit Salpetersäure, erhitzt bis zur vollständigen Lösung und fällt auf Zusatz von Ammoniak.

Angewandt:		Gefunden:	
Eisen	Uran	Eisen	Uran
0.2155 g	0.0532 g	0.2147 g	0.053 g
—	—	0.2155	0.053
—	—	0.2153	0.053
—	—	0.2155	0.053
—	—	0.2160	0.0533
0.2850	0.0795	0.2848	—
—	—	0.2849	—
—	—	0.2848	—
—	—	0.2850	—
—	—	0.2845	—

Trennung des Zinks von Chrom.

Zink lässt sich neben Chromoxyd leicht quantitativ bestimmen, es bedarf hierzu nur eines kleinen Ueberschusses von Ammoniumoxalat, als zur Bildung der Doppelsalze erforderlich ist und die Anwendung von 2 Bunsen'schen Elementen mit einer Stromstärke von etwa 10 ccm Knallgas in einer Minute. In der Regel ist das Zink schon quantitativ gefällt, ehe das Chromoxyd durch den Strom in Chromsäure übergeführt wird. Um das Chrom zu bestimmen, ist man, wie bei der Bestimmung von Uran, genöthigt, durch fortgesetztes Elektrolysiren, die Oxalsäure zu oxydiren (s. oben); hierbei wird gleichzeitig das Chromoxyd zu Chromsäure oxydirt. Nach vollständiger Zersetzung der Oxalsäure wird die Flüssigkeit gekocht, dann mit Salzsäure, auf Zusatz von Alkohol reducirt und das Chromoxyd wie gewöhnlich gefällt.

Angewandt: Zink	Angewandt: Chrom	Gefunden: Zink	Gefunden: Chrom
0.1585 g	0.043 g	0.1587 g	—
—	—	0.1585	—
—	—	0.1590	—
—	—	0.1585	—
—	0.0645	0.1590	—
—	—	0.1590	—
—	—	0.1587	—
—	0.1290	0.1588	0.1279 g
—	—	0.1590	0.1290
—	—	0.1585	0.1300
—	—	0.1590	0.1310
—	—	0.1590	0.1280

Trennung des Zinks von Uran.

Die Trennung beider gelingt bei einem grossen Ueberschuss von Ammoniumoxalat durch 2 Bunsen'sche Elemente. Durch Verbindung der Stative, der Anode mit der Kathode, gelingt es, unter Anwendung von 6 Bunsen'schen Elementen, aus vier Schalen das Zink quantitativ auszuscheiden. Zur Bestimmung des Urans in der von Zink befreiten Flüssigkeit verfährt man wie oben angegeben.

Angewandt: Zink	Angewandt: Uran	Gefunden: Zink	Gefunden: Uran
0.1055 g	0.053 g	0.1045 g	0.053 g
—	—	0.1057	0.053
—	—	0.1050	0.0534
—	—	0.1055	0.053
—	—	0.1056	—

Trennung des Chromoxyd von Uran.

Dieselbe beruht auf der Elektrolyse der oxalsauren Ammoniumdoppelsalze beider und Oxydation des Chromoxyds zu Chromsäure durch den Strom. Das Uran wird hierbei als Hydroxyd ausgeschieden, während das Chrom als Ammoniumchromat gelöst bleibt. Um die quantitative Trennung zu ermöglichen, muss die Elektrolyse bis zur vollständigen Zersetzung der Oxalsäure fortgeführt werden. Die elektrolysirte Flüssigkeit wird, zur Zersetzung des gebildeten Ammoniumhydrocarbonats, gekocht, mit wenig Ammoniak versetzt und etwa 6 Stunden stehen gelassen. In der von Uran befreiten Flüssigkeit wird das Chrom, wie oben angegeben, bestimmt.

Angewandt: Uran	Angewandt: Chrom	Gefunden: Uran
0.053 g	0.104 g	0.054 g
—	—	0.538

Trennung des Kobalts von Chrom.

Die Trennung beider basirt auf derselben Grundlage wie die des Zinks von Chrom. Aus der Lösung der oxalsauren Ammoniumdoppelsalze scheidet man das Kobalt als Metall ab und verfährt zur Bestimmung des Chroms wie früher angegeben. Da das Kobalt vor Beginn der Oxydation des Chromoxyds quantitativ ausgeschieden, so ist es, da bei Fortsetzung der Elektrolyse eine grössere Menge von Ammoniumhydrocarbonat entsteht und dasselbe auf das ausgeschiedene Kobalt lösend einwirkt, rathsam, den Strom, nach der Fällung des Kobalts, zu unterbrechen.

Angewandt:		Gefunden:
Kobalt:	Chrom	Kobalt
0.1070 g	0.129 g	0.1069 g
—	—	0.1070
—	—	0.1068
—	—	0.1072
0.160	0.129	0.1600
—	—	0.1598
—	—	0.1600
—	—	0.1594

Trennung des Kobalts von Chrom und Mangan.

Die Ausführung derselben geschieht analog wie die des Kobalts von Chrom. Nach erfolgter Abscheidung und Bestimmung des Kobalts wird die Flüssigkeit zur Zerstörung der Oxalsäure und Oxydation des Chromoxyds elektrolysirt und alsdann einige Zeit bis zum Sieden erhitzt. Zur vollständigen Ueberführung des Chromoxyds in Chromsäure versetzt man mit Wasserstoffsuperoxyd oder Bromwasser, macht mit Kalilauge alkalisch und bestimmt das Mangan als Oxydoxydul. Die vom Manganniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird, wie bei der Trennung des Zinks von Chrom angegeben wurde, behandelt.

Angewandt:			Gefunden:		
Kobalt	Chrom	Mangan	Kobalt	Chrom	Mangan
0.1070 g	0.1243 g	0.0546 g	0.1070 g	0.1248 g	0.0550 g
—	—	—	0.1070	0.1244	0.0547
—	—	—	0.1067	0.1249	0.0550
—	—	—	0.1067	0.1250	0.0552
0.1600	0.0846	0.1243	0.1600	0.0844	0.1247
—	—	—	0.1620	0.0850	0.1244
—	—	—	0.1595	0.0847	0.1245
—	—	—	0.1598	0.0846	0.1247

Die vorstehenden Mittheilungen kann ich nicht abschliessen, ohne den HH. J. Bougartz und Wirth, welche mich bei der Ausführung der Versuche vielfach unterstützten, meinen besten Dank ausgedrückt zu haben.

Aachen, den 9. October 1884.

---

536. F. O. Blümlein: Ueber gebromte Phtalsäuren.

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

Die gebromten Abkömmlinge der Phtalsäure sind schon mehrfach untersucht und verschiedene derselben dargestellt worden.

Faust [1]) hat beim Erhitzen von Phtalsäure mit Brom und Wasser auf 180—200° eine Monobromphtalsäure erhalten. Dieselbe schmilzt bei 138—140°, ihr Anhydrid bei 60—65°.

In seiner interessanten Abhandlung »Ueber die Derivate des Naphtalins« beschreibt Guareschi [2]) die Darstellung einer Monobromphtalsäure aus Monobromnitronaphtalin und einer Dibromphtalsäure aus α-Dibromnaphtalin. Letztere Säure hat den Schmelzpunkt 135°, ihr Anhydrid 207—208°. Die Monobromphtalsäure schmilzt bei 174° bis 176° und ist, wie Guareschi annimmt, mit der von Smith [3]) aus Tetrabrom-β-Naphtol erhaltenen Monobromphtalsäure identisch.

Im hiesigen Laboratorium erhielt R. Flessa [4]) durch Bromirung des β-Naphtols, nach der Gustavson'schen Methode, ein Pentabrom-β-Naphtol, welches bei der Oxydation eine bei 191° schmelzende Tribromphtalsäure lieferte.

Die gebromten Phtalsäuren verdienen unsere Beachtung, weil sie u. A. die Darstellung gebromter Fluorescеïne ermöglichen und war namentlich von Interesse, die Perbromphtalsäure zu erhalten, welche mit Resorcin beim Zusammenschmelzen ein dem Eosin isomeres, gebromtes Fluorescеïn liefern musste.

Hr. Professor V. Merz hat mich veranlasst, die Darstellung der Perbromphtalsäure auf folgenden zwei Wegen zu versuchen:

---

*) cfr. S. 2380.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 160, 62.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 222, 262.

[3]) Diese Berichte XII, 680.

[4]) Inaug.-Diss., Zürich 1884.

I. Energische Bromirung des α-Naphtols und Oxydation des erhaltenen Produktes.

II. Darstellung des Tetrabrom-o-Xylols und Oxydation dieses Körpers.

In der That ist es mir gelungen, das angestrebte Ziel zu erreichen.

Pentabrom-α-Naphtol, $C_{10}H_2Br_5OH$.

Es liegt bis jetzt nur eine Mittheilung über die Einwirkung von Brom auf α-Naphtol vor.

Biedermann[1]) erhielt beim Zusammenbringen von α-Naphtol, welches in Eisessig gelöst war, mit Brom ein Dibrom-α-Naphtol.

Dasselbe schmolz bei 110° und ging beim Kochen mit Alkalien in ein Dioxynaphtol über.

Zunächst habe ich das α-Naphtol ohne Weiteres bis zum Ueberschuss mit Brom versetzt und entstand hierbei ein sechs Bromatome enthaltender, übrigens in hohem Grade unbeständiger Körper, welcher sich als ein Bromadditionsprodukt »vielleicht« des Dibromnaphtols charakterisirt. Derselbe verliert bei der Behandlung mit Lauge schon in der Kälte einen grossen Theil seines Broms und färbt sich im feuchten Zustande beim Liegen an der Luft blau. Er schmilzt bei 153° unter Aufschäumen und Entwicklung von Brom- und Bromwasserstoffdämpfen.

Analysenergebniss:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_5Br_2(Br_4)OH$	Berechnet für $C_{10}H_3Br_4(Br_2)OH$
Brom	77.67	77.17	77.41 pCt.

Ich habe mich mit der Oxydation dieses Additionsproduktes nicht abgegeben, sondern bin zur Bromirung des α-Naphtols in Gegenwart von Aluminiumbromid übergegangen.

Gustavson[2]) hat zuerst vorgeschlagen, bei der Darstellung hochbromirter Derivate der aromatischen Kohlenwasserstoffe Aluminiumbromid anzuwenden. Während nun diese im Kern meistens perbromirt werden, verlieren die Naphtole nur einen Theil ihres Wasserstoffs im Tausch gegen Brom.

Wie schon früher erwähnt, hat R. Flessa bei der Bromirung des β-Naphtols, in Gegenwart von Bromaluminium, ein Pentabrom-β-Naphtol erhalten.

Ich bin beim α-Naphtol zu demselben Resultate gelangt.

In 150 g Brom wurde unter guter Abkühlung 1 g Aluminium nach und nach eingetragen, welches sich unter Feuererscheinung und

[1]) Diese Berichte VI, 1119.

[2]) Diese Berichte X, 971.

Funkensprühen löst. Nachdem das Brom auf 0° C. abgekühlt war, folgte in kleinen Partien die Zugabe von 10 g α-Naphtol. Dasselbe wird unter heftiger Bromwasserstoffentwicklung aufgenommen.

Zur Perbromirung des α-Naphtols wären zwar theoretisch nur 77.7 g Brom nothwendig, doch muss man den angegebenen Ueberschuss anwenden, weil sonst die Masse gegen das Ende der Operation zusammenbackt und die weitere Einwirkung erschwert wird. Die doppelte Menge Brom, als theoretisch nothwendig, hat sich genügend erwiesen, diesem Uebelstande abzuhelfen.

Sobald die Bromwasserstoffentwicklung bei 0° aufgehört hat, wird das überschüssige Brom auf dem Wasserbade verjagt. Zur Entfernung des Aluminiums digerirte ich das fein zerriebene Reaktionsprodukt mehrmals mit concentrirter, heisser Salzsäure, worauf dasselbe nach dem Auswaschen und Trocknen eine hellbraun gefärbte, homogene Masse darstellte.

Dieser Körper war unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in heissem Benzol, Toluol, Xylol und Cumol, leicht löslich in heissem Nitrobenzol oder Phenol. Durch direkte Krystallisation aus einem dieser Lösungsmittel liess sich jedoch ein reines Produkt nicht erhalten, da die verunreinigenden Substanzen ebenfalls gelöst und beim Erkalten wieder mitabgeschieden werden.

Als beste Reinigungsmethode hat sich folgendes Verfahren erwiesen:

Die bei 100° getrocknete Substanz wird mit wenig Cumol ausgekocht, welches den grössten Theil der Verunreinigungen aufnimmt, so dass nach dem Absaugen und Verdrängen des Cumols mit Aether ein wesentlich heller gefärbtes Produkt zurückbleibt. Dasselbe ist für manche Versuche rein genug. Den nahezu schwarz gefärbten Cumolauszug verarbeitete ich nicht weiter.

Um den vom Cumol zurückgelassenen Körper analysenrein zu erhalten, wurde er aus heissem Phenol umkrystallisirt und das Phenol nach dem Erkalten mit Aether entfernt. Die durch diese Operation noch heller gewordene Substanz reinigte ich weiter durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Xylol. Beim Erkalten schied sich das gebromte Naphtol in feinen, verfilzten Nädelchen aus, die jedoch stets noch schwach gelblich gefärbt waren, eine Färbung, welche sich selbst durch wiederholte Krystallisation nicht beseitigen liess.

Die Analysen stimmen auf ein Pentabromnaphtol, $C_{10}H_2Br_5 . OH$.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	22.22	21.86 pCt.
Wasserstoff	0.57	0.90 »
Brom	74.21	74.57 »

Das Pentabrom-α-Naphtol schmilzt bei 238—239°, ist fast unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in heissem Benzol, Xylol und Cumol.

Die Ausbeute an Pentabrom-α-Naphtol betrug nach dem Auskochen mit Cumol (s. o.) circa 90 pCt. der theoretischen Menge.

In Alkalien ist das Pentabrom-α-Naphtol löslich. Die hierbei gebildeten Metallverbindungen krystallisiren und sind wasserfrei.

Pentabrom-α-Naphtolnatrium, $C_{10}H_2Br_5.ONa$.

Pentabrom-α-Naphtol wurde in Alkohol suspendirt und mit der berechneten Menge an reinem Aetznatron versetzt.

Die Natriumverbindung löste sich leicht auf und krystallirte beim Verdunsten des Alkohols in langen, zu Büscheln vereinigten Nadeln. Auch in Wasser ist sie sehr leicht löslich.

Natriumbestimmung:

	Berechnet	Gefunden
Natrium	4.10	3.96 pCt.

Pentabrom-α-Naphtolkalium, $C_{10}H_2Br_5.OK$.

Dasselbe wird ebenso dargestellt wie die Natriumverbindung und unterscheidet sich von letzterer nur durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser.

Aus Wasser krystallisirt die Kaliumverbindung in kleinen, farblosen Nädelchen, die sich jedoch, bei 100° getrocknet, grau färben.

Kaliumbestimmung:

	Berechnet	Gefunden
Kalium	6.86	6.60 pCt.

Oxydation des Pentabrom-α-Naphtols mit verdünnter Salpetersäure bei 100°.

Tetrabrom-α-Naphtochinon, $C_{10}H_2Br_4O_2$.

Gebromte Naphtochinone sind bis jetzt nur wenige bekannt.

Merz und Diehl[1]) erhielten beim Bromiren von α-Naphtol in Gegenwart von Jod und von Wasser ein Dibromnaphtochinon.

Ein isomeres Chinon stellte Guareschi[2]) aus dem bei 81° schmelzenden Dibromnaphtalin durch Oxydation mit Chromsäure dar und er bezeichnet es im Unterschiede von dem oben angeführten Chinon als α-Dibrom-α-Naphtochinon.

---

[1]) Diese Berichte XI, 1065.

[2]) S. a. a. O.

Zu einem höher bromirten Chinon gelangte Flessa [1]) durch Oxydation des Pentabrom-β-Naphtols.

Aehnlich wie dieser Körper liefert auch das Pentabrom-α-Naphtol ein vierfach gebromtes Naphtochinon, welches sich jedoch von dem isomeren Chinon aus β-Naphtol wesentlich unterscheidet.

Wird reines Pentabrom-α-Naphtol mit Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1.15 (1 Theil $C_{10}H_2Br_5.OH$ und 10 Theile Säure) am Rückflusskühler erwärmt, so entweichen sehr bald Stickstoffperoxyd und Bromdampf, während das Pentabrom-α-Naphtol in einen gelben, etwas ins Röthliche schimmernden Körper übergeht, der von der Salpetersäure getrennt und gut ausgewaschen wurde. Durch Umkrystallisiren aus Benzol erhielt ich obigen Körper in schönen, goldgelben Blättchen, welche bei 265° zu einer dunklen Flüssigkeit schmolzen, nachdem sie schon bei 255° etwas gesintert waren.

Ihre Analyse gab Werthe, die auf ein Tetrabromnaphtochinon, $C_{10}H_2Br_4O_2$, stimmen.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	25.31	25.70 pCt.
Wasserstoff	0.42	0.83 »
Brom	67.51	67.59 »

Das Tetrabrom-α-Naphtochinon löst sich wenig in Alkohol und Aether, reichlich in Eisessig und Benzol.

Durch vorsichtige Sublimation in einem Porzellantiegel mit aufgelegtem Schälchen erhielt ich es gleichfalls in goldgelben, glänzenden Blättchen.

Verwendet man zur Oxydation rohes oder nur mit Cumol ausgekochtes Pentabrom-α-Naphtol, so entsteht ein scharlachroth gefärbtes Chinon, welches nach einmaligem Umkrystallisiren aus Benzol glatt bei 185° schmolz. Die Analyse stimmte wiederum auf ein Tetrabrom-α-Naphtochinon, so dass ich anfänglich glaubte, zwei isomere Körper unter den Händen zu haben.

Analysenergebniss:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	25.31	25.33 pCt.
Wasserstoff	0.42	0.94 »
Brom	67.51	66.90 »

Doch hat sich diese Ansicht nicht bestätigt. Schon mehrmaliges Umkrystallisiren des rothen Chinons aus Benzol steigerte seinen Schmelzpunkt ganz erheblich. Auch erhielt ich bei der Sublimation zum Theil ganz rein gelbe Substanz, die den normalen Schmelzpunkt 265° zeigte.

[1]) S. a. a. O.

Jedenfalls ist es beachtenswerth, dass geringe Verunreinigungen, welche die Analyse nicht mehr anzeigt, sowohl den Schmelzpunkt als auch die Farbe eines Körpers in der oben erwähnten auffallenden Weise verändern können.

Oxydation des Pentabrom-α-Naphtols mit verdünnter Salpetersäure bei 150°.

Dibromphtalsäure, $C_6H_2Br_2(CO_2H)_2$.

Während Flessa bei der Oxydation seines Pentabrom-β-Naphtols eine Tribromphtalsäure erhielt, hat die Oxydation des isomeren gebromten α-Naphtols nur zu einer Dibromphtalsäure geführt.

Die beiden Pentabromnaphtole unterscheiden sich von vornherein in ihrem Verhalten zu Oxydationsmitteln; der α-Körper geht um Vieles langsamer in Säure über.

5 g Pentabrom-α-Naphtol wurden mit 50 ccm Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1.15 im geschlossenen Rohre auf 150° erhitzt. Nach sechsstündigem Erhitzen hatte sich in der Flüssigkeit eine weisse Krystallmasse abgeschieden, während der grösste Theil des angewandten Pentabromnaphtols in einen gelben Körper übergegangen war, der sich nach Analyse und Schmelzpunkt als Tetrabromnaphtochinon charakterisirte.

Erst 18stündiges Erhitzen reichte aus, um die vollständige Umwandlung dieses Körpers in die gebromte Phtalsäure herbeizuführen; sie schied sich in kleinen Nädelchen aus. Die Röhren enthalten natürlich grossen Druck und müssen von Zeit zu Zeit geöffnet werden.

Durch Umkrystallisiren aus Aether und Petroleumäther bekam ich die neue Säure vollständig analysenrein.

Analysenergebniss:

	Berechnet für $C_6H_2Br_2(CO_2H)_2$	Gefunden
Kohlenstoff	29.62	29.97 pCt.
Wasserstoff	1.23	1.61 »
Brom	49.38	49.00 »

Die Dibromphtalsäure ist leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser; schwer löslich in Petroläther und kaltem Wasser.

Aus einem Krystallisationsgemisch von Aether und Petroleumäther wird sie in langen, sternförmig gruppirten Nadeln, aus heissem Wasser in schön seidenglänzenden Nädelchen erhalten. Sie schmilzt unter Aufschäumen bei 206°, indem sie in ihr Anhydrid übergeht.

Dibromphtalsäureanhydrid, $C_6H_2Br_2 \left\langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\rangle O$.

Durch Sublimation der Dibromphtalsäure in einem Porzellantiegel mit aufgelegtem Uhrglase erhält man das Anhydrid in langen, farblosen Nadeln, welche aus der geschmolzenen Masse herauszuschiessen scheinen.

Analysenergebniss:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	31.37	31.59 pCt.
Wasserstoff	0.65	0.89 »

Das Dibromphtalsäureanhydrid schmilzt bei 208°. Es ist schwer löslich in Aether und in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Die Salze der Dibromphtalsäure sind, abgesehen von denjenigen mit den Alkalimetallen, in Wasser wenig lösliche Substanzen, und enthalten die von mir untersuchten Salze kein Krystallwasser.

Dibromphtalsaures Calcium, $C_6H_2Br_2 \left\langle \begin{matrix} CO.O \\ CO.O \end{matrix} \right\rangle Ca$.

Chlorcalcium erzeugt in einer Lösung des Ammoniumsalzes der Säure einen flockigen, scheinbar amorphen Niederschlag, der aber nach längerem Stehen krystallinisch wird. In Wasser ist das Calciumsalz sehr schwer löslich.

Calciumbestimmung:

	Berechnet	Gefunden
Calcium	11.05	10.68 pCt.

Dibromphtalsaures Baryum, $C_6H_2Br_2 \left\langle \begin{matrix} COO \\ COO \end{matrix} \right\rangle Ba$.

Dasselbe wurde in gleicher Weise dargestellt wie das Calciumsalz und theilt mit ihm alle Eigenschaften.

Baryumbestimmung:

	Berechnet	Gefunden
Baryum	29.84	29.60 pCt.

Dibromphtalsaures Silber, $C_6H_2Br_2(COOAg)_2$.

Durch salpetersaures Silber entsteht in der Lösung des dibromphtalsauren Ammoniums ein weisser, flockiger Niederschlag, der sich in viel heissem Wasser löst und beim Erkalten in kleinen, farblosen Blättchen ausfällt.

Am Lichte färbt sich das Silbersalz schwach röthlich.

Silberbestimmung:

	Berechnet	Gefunden
Silber	40.14	39.81 pCt.

Beim Zusammenschmelzen von Dibromphtalsäureanhydrid und Resorcin entsteht offenbar ein gebromtes Fluorescein, welches sich in verdünnten Alkalien und in Ammoniak leicht löst.

Die im durchfallenden Lichte rothe Lösung zeigt im auffallenden Lichte eine prächtig grüne Fluorescenz, die sich auch bei grosser Verdünnung noch stark bemerkbar macht.

Wie aus dem vorgehenden Theil dieser Untersuchung ersichtlich ist, hat mich die Oxydation des Pentabrom-*α*-Naphtols nicht zur Tetrabromphtalsäure geführt.

Schon in der Einleitung ist der zweite Weg angedeutet, auf dem dieses Ziel erreicht wurde.

Durch Bromirung von *o*-Xylol bei Gegenwart von Aluminiumbromid musste, nach den Erfahrungen mit andern Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe, ein Tetrabrom-*o*-Xylol entstehen, als dessen Oxydationsprodukt die Tetrabromphtalsäure zu erwarten war.

Diese Voraussetzungen haben sich in allen Punkten bestätigt.

Einwirkung von Brom auf *o*-Xylol bei Gegenwart von Aluminiumbromid.

Tetrabrom-*o*-Xylol, $C_6Br_4(CH_3)_2$.

Die Bromsubstitutionsprodukte des *o*-Xylols sind bisher noch wenig untersucht. Radziszewsky und Wispek [1]) erhielten durch Einleiten von Brom in siedendes *o*-Xylol ein *o*-Xylylbromid,

$$C_6H_4(CH_3)(CH_2Br),$$

und ein *o*-Xylylenbromid, $C_6H_4(CH_2Br)_2$. Ein isomeres *o*-Xylylenbromid haben Baeyer und Perkin [2]) durch Bromirung von *o*-Xylol bei 150—155° dargestellt und unterscheidet sich dieses von dem zuerst erwähnten durch seinen Schmelzpunkt und seine Löslichkeit in Aether. Denselben Körper beschreibt auch A. Colson [3]).

Im Kern bromirte *o*-Xylole scheinen noch nicht bekannt zu sein.

In 100 g Brom wurde 1 g Aluminium gelöst und bei 0° tropfenweise 10 g *o*-Xylol zugegeben. Die Reaktion ist äusserst heftig. Jeder einfallende Tropfen Xylol verursacht ein stark zischendes Geräusch, während sich Ströme von Bromwasserstoff entwickeln. Den Kolbeninhalt brachte ich in eine Schale. Nachdem sich das überschüssige Brom bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigt hatte, bildete das Reaktionsprodukt eine weisse, krümelige Masse.

Das Aluminium wurde auch hier wieder durch Auskochen mit Salzsäure entfernt.

---

[1]) Diese Berichte XV, 1713.

[2]) Diese Berichte XVII, 123.

[3]) Diese Berichte XVII, Referat S. 351.

Durch Umkrystallisation aus Benzol erhielt ich den gebromten Körper in farblosen, seideglänzenden Nädelchen.

Die Analysen stimmen auf ein Tetrabromxylol, $C_6Br_4(CH_3)_2$.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	22.74	22.95 pCt.
Wasserstoff	1.42	1.52 »
Brom	75.82	75.59 »

Das Tetrabrom-*o*-Xylol ist fast unlöslich selbst in kochendem Alkohol und Aether, leicht löslich in heissem Benzol oder Xylol.

Es schmilzt bei 254—255° und destillirt unzersetzt bei 374—375°.

Die Analyse des destillirten Produktes ergab folgende Werthe.

Kohlenstoff 23.13, Wasserstoff 1.79 pCt.

Oxydation des Tetrabrom-*o*-Xylols.

Tetrabromphtalsäure, $C_6Br_4(CO_2H)_2$.

Durch Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1.15 wird das Tetrabrom-*o*-Xylol weder bei 150° noch auch bei 200° angegriffen. Erst bei 250—270° lässt sich eine Veränderung der Masse beobachten. Da jedoch auch hier die Umwandlung nur sehr unvollständig ist, und die wenigsten Röhren den hohen Druck auszuhalten vermögen, so musste obiges Oxydationsmittel aufgegeben, beziehungsweise eine concentrirtere Säure angewandt werden.

Schon Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1.20 verändert bei 180—200° das gebromte Xylol vollständig, doch geht, wie aus Nachstehendem ersichtlich ist, die Reaktion nicht in der erwarteten Weise.

5 g Tetrabrom-*o*-Xylol wurden mit 50 ccm Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1.20 auf 190° erhitzt.

Nach achtstündigem Erhitzen bestand der Röhreninhalt aus einer dunkelgefärbten Flüssigkeit, in der sich eine weisse Krystallmasse abgeschieden hatte. Die Röhren enthielten Druck. Nachdem die Krystalle von der Salpetersäure getrennt waren, wurden sie aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt. Der Körper zeigte keinen constanten Schmelzpunkt. Schon bei 215° begann er zu schmelzen, aber fiel erst bei 228° vollständig zusammen. Eine mit diesem Präparat vorgenommene Prüfung auf Stickstoff ergab dessen Anwesenheit.

Die Brombestimmung lieferte Werthe, welche in der Mitte derjenigen für die Tetrabromphtalsäure und einer Mononitrotribromphtalsäure liegen.

	Berechnet für $C_6Br_4(CO_2H)_2$	Berechnet für $C_6Br_3NO_2(CO_2H)_2$	Gefunden
Brom	66.39	53.37	58.47 pCt.

Die Oxydation des Tetrabromxylols geht demnach nicht glatt vor sich, sondern es entsteht nebenbei eine zugleich nitrirte und gebromte Säure.

Durch fraktionirte Krystallisation meines Präparates aus Wasser habe ich zwei verschiedene Körper erhalten.

Der Bromgehalt des leicht löslichen Körpers liegt dem der Tribrommononitrophtalsäure am Nächsten (gefunden 55.87 pCt. Brom), der des schwer löslichen dem der Tetrabromphtalsäure (gefunden 64.90 pCt. Brom).

Eine vollständige Trennung der beiden Säuren ist mir nicht gelungen, und habe ich deshalb die Oxydation des Tetrabrom-*o*-Xylols noch auf andere Weise versucht.

Von der Ueberlegung ausgedehnt, dass die Oxydation der Methylgruppen des gebromten Xylols in Gegenwart von Brom leichter stattfinden würde, habe ich 5 g Tetrabrom-*o*-Xylol mit 50 ccm Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1.15 und etwa 10 g Brom im geschlossenen Rohre auf 170° erhitzt. Schon nach fünfstündigem Erhitzen war das Tetrabromxylol vollkommen verändert und das Versuchsrohr mit einer blätterigen Krystallmasse erfüllt.

Der krystallisirte Körper wurde von der Salpetersäure durch Absaugen und Waschen mit Wasser befreit, hierauf in verdünnter Lauge gelöst, aus der klaren Lösung durch überschüssige Salzsäure gefällt und wieder gut ausgewaschen. Er ist in kaltem Wasser nahezu unlöslich.

Man erhält derart zunächst eine weisse, voluminöse Masse, welche nach dem Trocknen ein Gemenge feiner Nädelchen darstellt.

Die Analysen geben auf die Perbromphtalsäure, $C_6Br_4(CO_2H)_2$, stimmende Zahlen.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	19.91	20.57 pCt.
Wasserstoff	0.41	0.61 »
Brom	66.39	66.41 »

Die Tetrabromphtalsäure ist in den meisten der gebräuchlichen Lösungsmittel, auch in kochendem Wasser sehr schwer löslich. Aus letzterer Lösung krystallisirt sie in kleinen, glänzenden Nädelchen, während sie beim langsamen Verdunsten einer Benzollösung in farblosen Prismen anschiesst. Sie schmilzt unter Wasserabgabe, also Bildung ihres Anhydrids, bei 266°.

Tetrabromphtalsäureanhydrid, $C_6Br_4<\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}>O$.

Das Anhydrid erhält man durch Sublimation der Tetrabromphtalsäure zwischen zwei Uhrgläsern. Es setzt sich hierbei am obern, abgekühlten Uhrglase in farblosen, glänzenden Nädelchen an, die bei

258—259° schmelzen und in fast allen Lösungsmitteln schwer löslich sind.

Analysenergebniss:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	20.68	20.78 pCt.
Wasserstoff	—	0.43 »

Mit den Alkalien bildet die Tetrabromphtalsäure in Wasser leicht lösliche Salze.

Die Salze der übrigen Metalle sind in Wasser wenig oder nicht löslich.

Näher untersucht wurde das Baryum- und das Calciumsalz.

Tetrabromphtalsaures Baryum, $C_6Br_4<^{COO}_{COO}>Ba$.

Chlorbaryum ruft in der Lösung des Natriumsalzes der Tetrabromphtalsäure einen weissen, körnig krystallinischen Niederschlag hervor, der in heissem Wasser nur sehr wenig löslich ist. Es enthält kein Krystallwasser.

Baryumbestimmung:

	Berechnet	Gefunden
Baryum	22.20	21.88 pCt.

Tetrabromphtalsaures Calcium, $C_6B_4<^{COO}_{COO}>Ca$.

Versetzt man eine wässerige Lösung des tetrabromphtalsauren Ammoniums mit Chlorcalcium, so entsteht nach einiger Zeit ein körnig krystallinischer, auch in kochendem Wasser wenig löslicher Niederschlag. Das Calciumsalz ist gleichfalls wasserfrei.

Calciumbestimmung:

	Berechnet	Gefunden
Calcium	7.69	7.75 pCt.

Beim Zusammenschmelzen von Tetrabromphtalsäure mit Resorcin erhält man ein gebromtes Fluorescein, welches mit dem Eosin [1]) isomer

[1]) Wie ich freundlicher Mittheilung aus der Fabrik des Hrn. Dr. Bindschedler in Basel entnehme, unterscheiden sich die Färbungen durch die unter Anwendung von Di-, Tri- und Tetrabromphtalsäure dargestellten Eosine nicht anders von einander als die Färbungen durch Eosine, denen verschieden hoch gechlorte Phtalsäuren zu Grunde liegen. Je höher der Chlor- oder Bromgehalt der angewandten Phtalsäure, um so blaustichiger tingirt das correspondirende Eosin und ist daher für das tetrachlorirte und tetrabromirte Eosin (Tetrachlortetrabrom- und Octobromfluorescein) der Blaustich am stärksten entwickelt.

Das di- und tetrabromirte Eosin färben übrigens in der Art der ihnen entsprechenden Chloreosine und ist ein Nüancenunterschied nicht zu erkennen.

V. Merz.

sein muss. Die Schmelze löst sich in Alkalien und in Ammoniak mit dunkelrother Farbe. Ihre Lösung zeigt nach dem Verdünnen bei auffallendem Lichte eine prachtvoll grüne Fluorescenz.

Die nähere Untersuchung der Tetrabromphtalsäure soll im hiesigen Laboratorium ausgeführt werden.

Zusammenfassung.

Die im Vorstehenden mitgetheilten Resultate lassen sich kurz in folgende Punkte zusammenfassen:

I. *α*-Naphtol liefert bei der Einwirkung von Brom unter Ausschluss von Aluminiumbromid ein sechsfach gebromtes, leicht veränderliches Derivat, welches ein Additionsprodukt, vielleicht des Dibrom-*α*-Naphtols, vorstellt.

II. Ist Aluminiumbromid zugegen, so erhält man ein Pentabrom-*α*-Naphtol. Dasselbe schmilzt bei 238—239°, ist fast unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Benzol und Xylol.

III. Durch Oxydation des Pentabrom-*α*-Naphtols mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.15 bei 100° entsteht ein in goldgelben Blättchen krystallisirendes Tetrabromnaphtochinon vom Schmelzpunkt 265°.

IV. Das eben erwähnte Chinon liefert bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure bei 150° eine mit der von Guareschi dardargestellten Dibromphtalsäure isomere Säure, die sich von ersterer wesentlich unterscheidet. Während die Säure von Guareschi bei 135° schmilzt und aus Wasser nur schlecht krystallisirt, zeigt vorliegende Dibromphtalsäure den Schmelzpunkt 205° und lässt sich aus Wasser sehr wohl krystallisirt erhalten.

V. Was die Vertheilung der Bromatome im Molekül des Pentabrom-*α*-Naphtols betrifft, so kann mit Sicherheit nur angenommen werden, dass in derjenigen Abtheilung das Naphtolkerns, welche die Hydroxylgruppe enthält, alle Wasserstoffatome (am Kern selbst) durch Brom ersetzt sind. Welche Stellung den zwei übrigen Bromatomen in der andern Abtheilung des Kerns zukommt, lässt sich ohne Weiteres nicht bestimmen; doch können sie nicht in der Parastellung zu einander stehen, da man sonst bei der Oxydation die Dibromphtalsäure von Guareschi erhalten müsste, für welche dieser Forscher die Parastellung der Bromatome nachgewiesen hat.

VI. Durch Bromirung von Orthoxylol bei Gegenwart von Aluminiumbromid entsteht ein Tetrabrom-*o*-Xylol; dasselbe schmilzt bei 254—255°, siedet nahezu unzersetzt bei 374—375° und krystallisirt in farblosen Nädelchen. Sämmtliche Bromatome befinden sich im

Kern, da bei der Oxydation mit Salpetersäure in Gegenwart von Brom bei 170° die

VII. Tetrabromphtalsäure entsteht. Diese Säure wird von den meisten der gebräuchlichen Lösungsmittel nur wenig gelöst, krystallisirt übrigens in Nadeln und schmilzt bei 266°. Beim Schmelzen entsteht das Anhydrid der Tetrabromphtalsäure, welches zu farblosen, glänzenden Nädelchen sublimirt. Mit Resorcin zusammengeschmolzen, liefert die Säure, resp. ihr Anhydrid, ein Fluorescein, das ohne Zweifel mit dem Eosin isomer ist.

Zum Schlusse sei mir gestattet, Hrn. Prof. V. Merz für die mir bei meiner Untersuchung in Rath und That geleistete Hülfe meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Universität Zürich. Laboratorium des Hrn. Prof. Merz.

---

537. Rud. Weber: Ueber achtfachschwefelsaure Salze.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. W. Hofmann.)

Die Existenz des vom Verfasser aufgefundenen, nach der empirischen Formel

$$4SO_3 . H_2O$$

zusammengesetzten Hydrates liess vermuthen, dass Salze von einem grösseren Säuregehalte als die bisher bekannten bestehen.

Ein in dieser Absicht angestellter Versuch ergab, dass sich thatsächlich derartige Verbindungen darstellen lassen, welche gut krystallisiren und leicht isolirbar sind.

Zur Darstellung solcher Verbindungen wurde folgender Weg eingeschlagen:

Sorgfältig getrocknete Sulfate wurden in einer zugeschmolzenen Röhre mit Schwefelsäureanhydrit in Berührung gebracht, welches nach dem vom Verfasser früher beschriebenen Verfahren und zwar in folgender Weise hergestellt ist:

In ein mit Ansatzbehälter versehenen knieförmigen Rohre von 7—8 mm Durchmesser und etwa 130 mm Schenkellänge wird möglichst reines Schwefelsäureanhydrit gegossen und nach erfolgtem Zuschmelzen des offenen Schenkels eine Destillation bei gelinder Wärme vorgenommen. Der Ansatzbehälter wird dann abgeschmolzen, und nachdem durch nochmalige Destillation die letzten Antheile von Hydrat beseitigt

worden, wird der leere Schenkel etwa in der Hälfte seiner Länge abgeschnitten. Das trockne Sulfat wird nun rasch eingeschüttet und das Rohr zugeschmolzen.

Dieses so gefüllte Rohr wird in geneigter Stellung in ein Wasser- oder Oelbad eingetaucht: das in dem erhitzten Bade schmelzende Schwefelsäureanhydrit vereinigt sich alsbald mit den Sulfaten; es entstehen zwei klare, flüssige, nicht miteinander mischbare Schichten. Die obere ist das nicht in die Verbindung eingetretene Anhydrit, die untere enthält die neue Verbindung mit etwas freiem Anhydrit.

Dieses allgemein geschilderte Verfahren erheischt bei den verschiedenen Basen Modifikationen, welche die nachstehende Specialbeschreibung darlegt.

Kaliumverbindung.

Nachdem der eine Schenkel eines mit reinem Schwefelsäureanhydrit gefüllten, knieförmig gebogenen Rohres durch Erhitzen von den anhaftenden Resten von Anhydrit befreit ist, wird derselbe geöffnet, um in ihn reines wasserfreies Kaliumsulfat zu schütten. Alsdann wird er vorsichtig zugeschmolzen, und nach dem Erkalten wird das Rohr so gedreht, dass das Kaliumsulfat mit dem Schwefelsäureanhydrit in Berührung kommt. Hierauf wird das Rohr in ein Wasserbad untergetaucht und langsam erhitzt. Nach kurzer Zeit hat die Vereinigung stattgefunden, und man bemerkt, dass sich zwei Schichten abgesondert haben. Beim langsamen Erkaltenlassen krystallisiren aus der unteren Schicht schön ausgebildete Prismen von anscheinend rechtwinkeliger Basis aus. Es wird nun das Rohr geöffnet und das flüssige Anhydrit von den Krystallen abgegossen, das Rohr aber wieder geschlossen. Wenn nun das Rohr wieder erhitzt wird, so schmelzen die Krystalle, und nach dem Erkalten lässt sich abermals Anhydrit von den Prismen abgiessen. Durch nochmalige Wiederholung dieser Operation lässt sich die Verbindung analysenrein darstellen. Das an den Glaswandungen anhaftende Anhydrit lässt sich durch Erwärmen leicht entfernen.

Die Verbindung schmilzt im Anhydrite bei circa 80°, sie zersetzt sich im isolirten Zustande langsam bei Siedetemperatur des Anhydrites und zerfällt schnell bei stärkerem Erhitzen, wobei dann zunächst das bekannte zweifachsaure Salz

$$K_2O\ 2SO_3$$

und schliesslich bei entsprechender Temperatur einfaches Kaliumsulfat verbleibt.

Die Zusammensetzung der Verbindung kann durch direkte Bestimmung des Gehalts an Kali und Schwefelsäure ermittelt werden.

Einfacher und dabei doch sicher ist die Bestimmung der Gewichtszunahme einer genau gewogenen Partie trocknen Sulfats.

Zu dem Ende bringt man in ein, wie vorher beschrieben, präparirtes Rohr eine gewogene Menge sorgfältig getrocknetes Kalisulfat, sorgt dafür, dass alles Sulfat mit Anhydrit in Berührung kommt, und behandelt es weiter wie bei der präparativen Methode beschrieben. Dann verschliesst man das Rohr, aus dem man die letzten Spuren des an den Rohrwandungen und Krystallen anhaftenden Anhydrites vertrieben hat, durch eine dicht anpassende Einsatzkappe, wägt und ermittelt die Tara des sorgfältig gereinigten und getrockneten Rohres.

Nach diesem Verfahren ergaben sich folgende numerische Resultate:

Angewendetes schwefelsaures Kali	Gewicht der entstandenen Verbindung	Aufgenommenes Anhydrit in Procenten
0.3455	1.488	76.78 pCt.
0.3400	1.540	77.92 »
0.559	2.465	77.31 »
0.3665	1.638	77.62 »

Die Zahlen entsprechen einem Aequivalentverhältnisse des Kaliumsulfats zu dem aufgenommenen Anhydrit wie

$$K_2SO_4 : 7SO_3,$$

oder der empirischen Formel

$$K_2O_6 8SO_3.$$

Nach derselben hätte sich die Aufnahme an Anhydrit auf 76.29 pCt. zu beziffern.

Rubidiumverbindung.

Das dem Kalium so nahe stehende Rubidium bildet gleichfalls ein analoges übersaures Sulfat.

Es wird zur Darstellung desselben der gleiche Weg eingeschlagen: aus Chlorrubidium bereitetes, durch Erhitzen mit etwas kohlensaurem Ammon sorgfältig entsäuertes und völlig entwässertes Sulfat wird in abgewogener Menge mit dem Anhydrite in dem oben beschriebenen Rohrapparate zusammengebracht und im Wasserbade erhitzt. Die Vereinigung erfolgt leicht; bei weniger als 100° bilden sich unmischbare Schichten, deren obere wieder aus ungebunden gebliebenem Anhydrit besteht. Durch zweimalige Krystallisation, sowie durch gelindes Erwärmen lässt sich die Verbindung von anhaftendem Anhydrit befreien.

Dieselbe krystallisirt, wie das Kaliumsalz in Prismen von anscheinend rechtwinkeligem Querschnitt. Sie zersetzt sich wie ersteres langsam bei der Siedehitze des Anhydrites.

Die Zusammensetzung, in gleicher Weise wie die des Kalium ermittelt, ergab:

Angewendetes Sulfat	Gewicht der entstandenen Verbindung	Aufgenommenes Anhydrit in Procenten
0.5185	1.5085	65.62 pCt.

Diesen Zahlen entspricht die empirische Formel:

$$Rb_2O . 8SO_3,$$

welche eine Anhydritaufnahme von 67.74 pCt. ergiebt.

Wird dieses übersaure Rubidiumsalz erhitzt, so entweichen leicht 6 Moleküle Anhydrit und es verbleibt ein zweifachsaures Salz

$$Rb_2O . 2SO_3,$$

dem zweifachsaurem Kali entsprechend.

Cäsium-Verbindung.

Das Cäsium bildet gleichfalls ein übersaures Salz von analoger Zusammensetzung. Es ist wesentlich leichter als das Kaliumsalz schmelzbar und schwieriger von dem überschüssigen Anhydrit zu trennen, von welchem es bei seiner Bildung eine grössere Menge als das Kaliumsalz zurückhält.

Es ist anscheinend isomorph mit den vorstehend beschriebenen.

Die quantitative Zusammensetzung wurde nach der obigen Methode ermittelt und stellt sich ziffermässig, wie folgt, dar:

Angewendetes Sulfat	Gewicht der Verbindung	Aufgenommenes Anhydrit in Procenten
0.767	1.863	58.88 pCt.

Nach der Formel:

$$Cs_2O . 8SO_3$$

hat die Aufnahme 60.75 pCt. zu betragen.

Das Cäsium bildet auch ein zweifachsaures Salz, und dieses entsteht aus dem achtfachsauren durch starkes Erhitzen bis zum Glühen.

Dasselbe ist, wie das Kaliumsalz schmelzbar und erstarrt krystallinisch beim Erkalten.

Seine Zusammensetzung, aus folgenden Versuchsdaten sich ergebend.

Angewendetes Sulfat	Gewicht der Verbindung	Aufgenommenes Anhydrit in Procenten
0.766	0.946	20.03 pCt.
0.685	0.867	20.94 »

entspricht der empirischen Formel:

$$Cs_2O . 2SO_3.$$

Diese Formel verlangt eine Aufnahme von 18.92 pCt.

Ammoniumverbindung.

Auch das zu der Gruppe des Kalium gehörende Ammonium, deren Salze eine so auffallende Analogie mit denen des ersteren zeigen, bildet ein 8 Moleküle SO_3 enthaltendes Salz. Wesentlich schwerer lässt es sich indessen isoliren. Zur Darstellung desselben bringt man das sorgfältig getrocknete einfache Sulfat mit dem reinen Anhydrite in Berührung. Die Vereinigung erfolgt merklich leichter als bei dem Kaliumsulfat und schon unter der Siedehitze des Wassers löst sich bei Bildung von zwei Schichten das Ammonsulfat im überschüssigen Anhydrite auf. Die Krystalle des übersauren Ammoniumsalzes lassen sich nicht wie die des Kaliums durch wiederholtes Schmelzen, Auskrystallisirenlassen und successives Abgiessen des überschüssigen Anhydrites reinigen, weil sie immer noch merkliche Mengen Anhydrit einschliessen. Um das in Rede stehende Salz möglichst rein zu erhalten, erwärmt man den Rohrschenkel, in welchem sich das zu isolirende übersaure Salz befindet, im Wasserbade während ungefähr einer halben Stunde auf ca. 60°, wobei das überschüssige Anhydrit abdestillirt.

Bei der Ermittelung der Zusammensetzung wurde der Umstand besonders berücksichtigt, dass die Reste des anhaftenden Anhydrites nur mit besonderer Vorsicht zu entfernen sind.

Als numerisches Resultat ergab sich folgendes:

Angewendetes Sulfat	Gewicht der Verbindung	Aufgenommenes Anhydrit in Procenten
0.343	1.582	78.31 pCt.
0.8055	4.478	82.00 »
0.6345	3.108	79.60 » .

Diese Zahlen führen zu der Formel:

$$(NH_4)_2O.8SO_3,$$

nach welcher die Gewichtszunahme sich auf 80.92 pCt. Anhydrit zu beziffern hätte.

Verhalten des Natrium-Sulfates.

Beim Zusammenbringen von Natriumsulfat und Schwefelsäureanhydrit trat wider Erwarten die oben geschilderte Reaktion nicht ein. Selbst bei einer Temperatur von 150° in Oel oder Luftbade vereinigten sich beide Körper nicht zu einer solchen Verbindung.

Bei über 150° bildete sich eine zusammengefrittete Masse, welche nahezu die Zusammensetzung des bekannten doppelt schwefelsauren Natrons zeigte.

Verhalten des Lithium-Sulfates.

Auch das der Alkali-Gruppe verwandte Lithium bildet ein solches übersaures Salz nicht. Das trockene Sulfat löst sich in dem ge-

schmolzenen Anhydrite nicht auf, und es destillirt bei gelinder Wärme der an dem Sulfate haftende Rest vollständig fort.

Thallium-Verbindung.

Von der Gruppe der schweren Metalle bildet nur Thallium, welches ja dem Kalium in vieler Beziehung verwandt ist, dieses übersaure Salz.

Dasselbe entsteht wie die übersauren Alkalisalze. Leicht schmilzt das Thalliumsulfat mit dem Anhydrite und zwar schon bei einer unter 100° liegenden Temperatur zusammen und nimmt nur einen entsprechenden Antheil Anhydrit auf. Beim Erkalten entstehen aus der flüssigen Masse prismatische, der Kaliumverbindung anscheinend isomorphe Krystalle. Dieses Salz ist sehr leicht schmelzbar, erstarrt schwerer als das Anhydrit und ist deshalb durch Krystallisation nicht so vollständig wie das Kaliumsalz von den Anhydritresten zu befreien. Es gelingt dies am besten, wenn man die Masse längere Zeit auf 60° in der geschlossenen Röhre erwärmt. Seine Zusammensetzung, ausgeführt in der mehrfach geschilderten Weise, ergab sich folgendermaassen:

Angewendetes Sulfat	Gewicht der Verbindung	Aufgenommenes Anhydrit in Procenten
1.155	2.564	54.93 pCt.
1.172	2.463	52.42 »

Nach der Formel:

$$Tl_2O, 8SO_3$$

beziffert sich die Gewichtszunahme auf 52.63 pCt.

Das Thallium bildet auch wie das Kalium ein zweifach saures Sulfat. Dasselbe entsteht, wenn das übersaure Salz in der Röhre so stark erhitzt wird, bis die Anfangs blasige Masse durchweg geschmolzen ist. Dieselbe erstarrt krystallinisch.

Es ergaben:

Angewendetes Sulfat	Gewicht der Verbindung	Aufgenommenes Anhydrit in Procenten
1.561	1.803	13.42 pCt.
0.664	0.769	13.65 »

Nach der Formel:

$$Tl_2O, 2SO_3$$

hätte die Aufnahme 13.7 pCt. betragen müssen.

Die Ueberführung in einfaches Sulfat findet wie bei der Kalium-Verbindung erst bei hoher Temperatur statt.

Auf die oben beschriebenen Fälle beschränkt sich die Zahl jener übersauren Salze. Weder die alkalischen Erden, Baryum u. s. w., noch die schweren Metalle Zink, Nickel, Silber u. s. w. ergaben dieselben.

Von dem Silber lässt sich sehr leicht auf obigem Wege ein zweifach saures Salz herstellen, welches sich auf die Weise bildet, dass das Sulfat mit dem Anhydrit in der zugeschmolzenen Röhre vereinigt, und das Produkt soweit erhitzt wird, bis dasselbe klar geschmolzen ist. Das krystallinische Salz ist nach der Formel $Ag_2O,2SO_3$ zusammengesetzt.

Es ergaben nämlich:

Angewendetes Silbersulfat	Gewicht der Verbindung	Aufgenommenes Anhydrit in Procenten
1.044	1.292	19.20 pCt.
1.143	1.459	21.65 »
0.926	1.161	20.24 »

Nach der obigen Formel beziffert sich die Menge des aufzunehmenden Anhydrites auf 20.40 pCt.

Zusammenfassung.

Nach diesen Beobachtungen vermag also die Schwefelsäure Salze zu bilden, welche weit über den bisher angenommenen Grad der Verbindungsfähigkeit hinaus gehen.

Ein ferneres Ergebniss ist, dass die Glieder der Alkali-Reihe sich hinsichtlich der Fähigkeit solche Salze zu bilden unterscheiden, indem das Natrium derartige Verbindungen wie die Kaligruppe, dem das Thallium nahe steht, nicht bildet. Auch das der Alkaligruppe verwandte Lithium ist nicht befähigt ein derartiges Salz hervorzubringen.

---

538. Wilh. Juslin: Ueber normale α-Oxyvaleriansäure.

[Mitgetheilt von Edv. Hjelt.]

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

Von der normalen α-Oxyvaleriansäure ist bis jetzt nur ein Chlorderivat, die von Pinner und Bischoff[1]) dargestellte Trichlorvalerolactinsäure bekannt gewesen. Um die unsubstituirte Säure darzustellen benutzte der Verfasser zwei verschiedene synthetische Methoden: Einwirkung von Alkali auf Monobromvaleriansäure, sowie von Blausäure und Salzsäure auf normalen Butylaldehyd.

α-Oxyvaleriansäure aus normaler Valeriansäure.

Die Valeriansäure wurde durch Erhitzen von Propylmalonsäure auf 150° dargestellt. Sie siedete bei 184—185°. Die Darstellung der Oxysäure geschah nach der von Böcking[2]) bei Bereitung von Methyläthyloxyessigsäure angewandten Methode. Die Säure wurde bromirt, die Monobromsäure mit dem dreifachen Volumen Alkohol versetzt und das Gemisch mit Salzsäuregas gesättigt. Das durch Wasser abgeschiedene Oel wurde mit Sodalösung gewaschen, getrocknet und fraktionirt, wobei der grösste Theil bei 190—192° überging. Zwei Brombestimmungen gaben folgende Zahlen:

	Ber. für $C_7H_{13}BrO_3$	Gefunden I.	Gefunden II.
Br	38.28	38.01	37.79 pCt.

Der normale α-Bromvaleriansäureester ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, deren specifisches Gewicht bei 18° 1.226 ist (bezogen auf Wasser von + 4°). Der Ester wurde mit Sodalösung längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Die Lösung wurde zur Trockne eingedampft, mit Schwefelsäure versetzt und mit Aether behandelt. Der Aether hinterliess beim Verdunsten eine syrupöse, saure Flüssigkeit, welche im Vacuum zu grossen tafelförmigen Krystallen anschoss.

	Ber. für $C_5H_{10}O_3$	Gefunden
C	50.85	50.83 pCt.
H	8.47	9.13 »

Die Säure ist äusserst leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die Krystalle zerfliessen schnell in der Luft. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 28—29°.

α-oxyvaleriansaures Baryum bildet sternförmig gruppirte, glänzende, blättrige Krystalle.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 179, 99; diese Berichte XI, 1492.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 204, 14.

	Berechnet für $Ba(C_5H_9O_3)_2 + \frac{1}{2}H_2O$	Gefunden I.	II.	III.	
H_2O	2.73	2.16	—	—	pCt.
Br	36.05	—	36.27	36.19	»

Das Salz ist ziemlich löslich sowohl in kaltem wie warmem Wasser.

α-oxyvaleriansaures Kupfer. Bei Darstellung des Salzes bildete sich stets neben dem neutralen Salze eine geringe Menge basisches Salz.

	Ber. für $(C_5H_9O_3)_2Cu$	Gefunden	
C	40.40	39.96	pCt.
H	6.06	6.14	»
Cu	21.21	21.26	»

Das blaugrün gefärbte Salz ist ziemlich schwer löslich in warmem und kaltem Wasser.

α-Oxyvaleriansäure aus normalem Butylaldehyd.

Roher Aldehyd durch trockene Destillation der Kalksalze der normalen Buttersäure und Ameisensäure nach Linnemann's [1]) Vorschrift dargestellt, wurde mit Natriumbisulfitlösung gut geschüttelt. Durch Extraktion mit Aether wurden die verunreinigenden Stoffe entfernt und aus der Lösung krystallisirte nach einigen Tagen das butylaldehydschwefligsaure Natrium in wasserhellen, strahlförmig gruppirten Krystallen, die die ganze Flüssigkeit durchschossen. Bei Anwendung von stark concentrirter Bisulfitlösung krystallisirte das Salz sofort heraus.

Das umkrystallisirte Salz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_3H_7.CHO.HCO_3Na$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	
C	27.27	27.16	—	—	—	—	pCt.
H	5.11	5.29	—	—	—	—	»
S	18.18	—	17.76	—	—	—	»
Na	13.07	—	—	13.05	13.11	13.23	»

Die langen, atlasglänzenden Krystalle bleiben monatelang unverändert im Exsiccator. In Wasser sind sie ziemlich leicht, in Alkohol schwerer löslich, in Aether unlöslich.

Das Salz wurde mit einer concentrirten Sodalösung destillirt. Der reine Aldehyd wurde getrocknet und mit $\frac{1}{3}$ seines Gewichtes wasserfreier Blausäure versetzt. Das Gemisch wurde im zugeschlossenen Rohr bei 70° erhitzt, wobei das Flüssigkeitsvolumen sich um $\frac{1}{9}$ ver-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 101, 186.

minderte. Das so erhaltene Nitril wurde mit dem dreifachen Volumen rauchender Salzsäure gekocht, die Säure abgedampft und die rückständige Masse mit Aether behandelt. Nach Abdunsten des Aethers blieb ein schwach gefärbtes, sauer reagirendes Oel zurück, welches im Exsiccator nicht krystallisirte.

Das Oel zeigte sich unlöslich in Wasser. Die Oxysäure hatte sich anhydridisirt. Durch Kochen mit Natronlauge, Zersetzen mit Schwefelsäure und Extraktion mit Aether wurde die Oxysäure erhalten, welche im Exsiccator tafelförmige Krystalle bildete, die bei 28—29° schmolzen. Die Krystalle der Oxysäure gehen von selbst nach und nach in Anhydrid über. Bei Untersuchung einer längeren Zeit im Exsiccator gestandenen Probe nach Wislicenus[1]) Methode wurde gefunden:

Esteranhydrid	73.60 pCt.
Unveränderte Säure	23.13 »
	96.73 pCt.

Baryumsalz:

Berechnet für $(C_5H_9O_3)_2Ba + \frac{1}{2}H_2O$		Gefunden I.	II.	III.	
H_2O	2.73	2.47	2.41	—	pCt.
Ba	36.05	—	—	36.15	»

Das Salz stimmte in ihren Eigenschaften mit dem früher beschriebenen ganz überein.

Kupfersalz:

Ber. für $(C_5H_9O_3)_2Cu$		Gefunden I.	II.	III.	
C	40.40	39.90	40.52	40.26	pCt.
H	6.06	6.06	5.67	6.03	»
Cu	21.21	20.75	21.11	20.98	»

Silbersalz:

Ber. für $AgC_5H_9O_3$		Gefunden I.	II.	
Ag	48.0	47.94	47.87	pCt.

Das Salz krystallisirte in kleinen, drusenförmig zusammen geschmolzenen Schuppen. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, von warmem wird es zersetzt.

Helsingfors, October 1884.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 164, 182.

539. A. Lipp: Ueber methylirte Indole.

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

Die am längsten bekannte Verbindung, welche sich vom Indol durch einen Mehrgehalt von CH_2 unterscheidet und welche die Aufmerksamkeit der Chemiker besonders beansprucht, ist das Skatol.

Es wurde zuerst von Brieger[1]) aus den menschlichen Exkrementen isolirt und genauer untersucht. Fast gleichzeitig fand Nencki[2]), dass beim Schmelzen von Eiweiss mit Aetzkali neben Indol Skatol entsteht, und dass die von Engler und Zanecke[3]) auf gleichem Wege erhaltene und Pseudoindol genannte Substanz nichts anderes als ein Gemenge beider Körper ist. Das Auftreten des Skatols wurde dann ferner noch beobachtet beim Faulen von Eiweiss [Secretan[4])] und von Fleisch [E. und H. Salkowski[5])] und Tappeiner[6]) fand es im Darminhalt von Herbivoren.

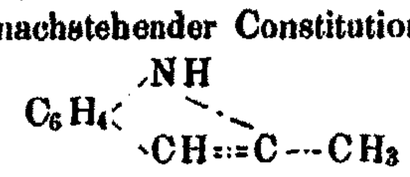
Nach Baeyer[7]) bildet es sich neben Indol bei der Destillation eines Reduktionsproduktes von Indigo mit Zinkstaub.

Ausserdem sind auch synthetische Bildungsweisen desselben aufgefunden worden. Beim Erhitzen eines Gemisches von Anilin und Glycerin mit Chlorzink erhielten Fischer und German[8]) Skatol.

Von besonderem Interesse ist seine Bildung bei der Destillation eines Gemenges von nitro- und amidocuminsaurem Baryum, welche von Fileti[9]) beobachtet wurde. Auf Grund dieser Bildungsweise und wegen seines dem Indol ähnlichen Verhaltens ist wohl der Schluss berechtigt, dass es ein in der Seitenkette substituirtes Indol sei.

Ein zweites Methylindol ist von Baeyer und Jackson[10]) dargestellt worden. Sie erhielten es aus dem Orthoamidobenzylmethylketon, welches unter spontaner Wasserabspaltung in die von ihnen mit dem Namen Methylketol belegte Verbindung übergeht.

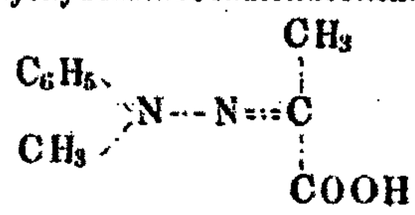
Nach Bildungsweise und Verhalten kann man dasselbe nur als ein Methylindol von nachstehender Constitution auffassen:



[1]) Journ. für pr. Chemie [2] 17, 129.
[2]) Journ. für pr. Chemie [2] 17, 97.
[3]) Diese Berichte IX, 1411.
[4]) Nencki, Journ. für pr. Chemie [2] 17, 97.
[5]) Diese Berichte XII, 651.
[6]) Diese Berichte XIV, 2382.
[7]) Diese Berichte XIII, 2339.
[8]) Diese Berichte XVI, 710.
[9]) Diese Berichte XVI, 2927.
[10]) Diese Berichte XIII, 187 und XIV, 879.

als ein Indol, worin das Wasserstoffatom des dem Stickstoff benachbarten Kohlenstoffs der Seitenkette durch Methyl ersetzt ist.

In neuerer Zeit erhielten E. Fischer und O. Hess[1]) eine Verbindung C_9H_9N, welche sie als ein Methylindol erkannten. Wird nämlich die Methylphenylhydrazinbrenztraubensäure



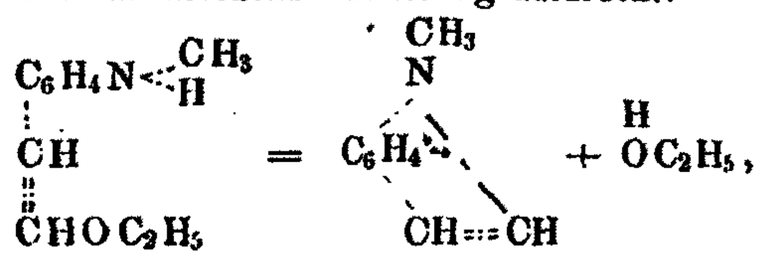
mit Salzsäure gekocht, so tritt merkwürdiger Weise Ammoniak aus und es bildet sich eine neue Säure, welche man als Methylindolcarbonsäure auffassen kann, da sie beim Erhitzen für sich in Kohlensäure und Methylindol zerfällt. Letzteres giebt beim Oxydiren Methylpseudoisatin, welche Thatsache E. Fischer und O. Hess veranlassten die Constitution des Methylindols in folgender Weise auszudrücken:

Ist sie durch seine Structur auch ziemlich wahrscheinlich gemacht, so lässt sie sich doch bei dem complicirten Verlauf der Oxydation unter Anwendung von Natriumhypochlorid- oder bromid, wobei sich zunächst ein Halogenprodukt des Methylindols bildet, welches dann erst unter dem Einfluss von Alkalien in Methylpseudoisatin übergeht, nicht als sicher festgestellt betrachten.

Einen sicheren Beweis für seine Constitution glaube ich in einer glatten Bildungsweise desselben beibringen zu können, welche ganz der von mir vor kurzem beschriebenen Synthese des Indols entspricht.[2])

Wird methylirtes Orthoamidochlorstyrol mit Natriumalkoholat auf 130—140° erhitzt, so scheidet sich Chlornatrium ab und es entsteht Methylindol, welches, wie weiter unten angegeben wird, in allen seinen Eigenschaften mit dem von E. Fischer und O. Hess dargestellten übereinstimmt.

Da es sich hierbei nur in der Art bilden kann, dass zunächst das Chlor durch Aethoxyl ersetzt wird und sich dann sogleich Alkohol abspaltet, wie es nachstehende Gleichung ausdrückt:

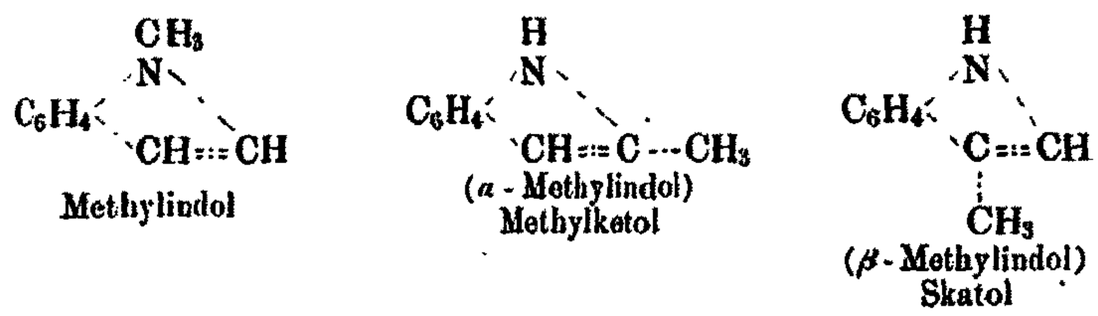


[1]) Diese Berichte XVII, 562.

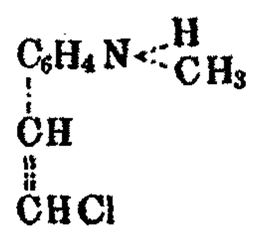
[2]) Diese Berichte XVII, 1067.

so kann ihm nur die von E. Fischer und O. Hess beigelegte Constitution zukommen. Es ist demnach die Constitution von zwei in der Seitenkette methylirten Indolen, dem Methylketol und dem Methylindol (schlechtweg) sicher festgestellt. Für ein in der Seitenkette substituirtes Methylindol ist blos mehr ein Isomeriefall denkbar. Da aber das Skatol seinem ganzen Verhalten nach ein Homologes des Indols ist und da es ferner die Methylgruppe in der Seitenkette enthalten muss, wie aus der Bildung beim Erhitzen von nitro- und amidocuminsaurem Baryum hervorgeht, so kann ihm keine andere als die schon von Fileti erwähnte Constitution zukommen. Es muss demnach als Indol aufgefasst werden, worin das Wasserstoffatom des dem Benzolkern benachbarten Kohlenstoffatoms durch Methyl ersetzt ist.

Skatol, Methylketol und Methylindol (schlechtweg) sind methylirte Indole; während aber das Methylindol eine tertiäre Stickstoffverbindung ist, sind die beiden ersteren noch sekundäre und man kann das Methylketol als α, das Skatol als β-Methylindol auffassen, wie es nachstehende Formeln ausdrücken:



Orthomethylamidochlorstyrol,



Zu seiner Darstellung löste ich Amidochlorstyrol in Alkohol und erhitzte mit der berechneten Menge Jodmethyl am aufsteigenden Kühler. Als nach 2stündigem Erhitzen der Geruch nach Jodmethyl verschwunden war, verdampfte ich den Alkohol und nahm den Rückstand in salzsäurehaltigem Wasser auf, wodurch eine geringe Menge Harz zurückblieb. Das Filtrat davon übersättigte ich mit Kalilauge und schüttelte das ausgeschiedene Methylamidochlorstyrol mit Aether aus.

Nach dem Vertreiben des letzteren destillirte ich mit Wasserdampf und erhielt dann nach abermaligem Ausschütteln des Destillats mit Aether und Abdestilliren desselben ein hellgelb gefärbtes Oel, welches, über Schwefelsäure getrocknet, bei der Stickstoffbestimmung folgende Zahlen gab:

0.1860 g Substanz gaben 15 ccm Stickstoff bei 23° und 720 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{10}NCl$	Gefunden
N	8.35	8.64 pCt.

Das Orthomethylamidochlorstyrol ist schwerer wie Wasser und darin selbst beim Kochen kaum löslich, während es in Alkohol und Aether sehr leicht löslich ist. Es hat einen eigenthümlichen, an Guajacol erinnernden Geruch. Während das Amidochlorstyrol bei 55—56° schmilzt, bleibt die methylirte Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Es lässt sich nicht destilliren, hingegen ist es mit den Wasserdämpfen ziemlich leicht flüchtig. Wird es für sich erhitzt, so tritt vollständige Zersetzung ein. Seine Dämpfe färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn gelb.

In Salzsäure löst es sich leicht auf, die Lösung hinterlässt beim Verdunsten das salzsaure Salz als kleine Nädelchen, die rosettenförmig verwachsen sind.

Methylindol, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\|\\N\\CH=CH\end{matrix}$.

Beim Erhitzen von Orthomethylamidochlorstyrol mit etwas mehr als der berechneten Menge von Natriumäthylat auf 130—140° scheidet sich reichlich Chlornatrium aus. Nach 3—4stündigem Erhitzen ist die Reaktion vollendet. Wird dann der schwach gelbgefärbte Röhreninhalt mit Wasser versetzt, so scheidet sich ein gelblich gefärbtes Oel aus, das ich mit Aether ausschüttelte. Um etwa unverändertes Methylamidochlorstyrol und nebenbei entstandenes Methylamidophenylacetylen zu trennen, behandelte ich die ätherische Lösung mit verdünnter Salzsäure, destillirte den Aether ab und trieb den Rückstand mit Wasserdampf über. Der grösste Theil ging als schwach gefärbtes Oel ins Destillat, während eine geringe Menge eines harzigen Rückstands blieb. Dieses Destillat schüttelte ich mit Aether aus, trocknete die ätherische Lösung mit Kaliumcarbonat, verdunstete den Aether und destillirte das zurückgebliebene Oel, welches fast vollständig bei 240—241° (Quecksilber ganz im Dampf) unter 720 mm Druck überging.

Bei der Analyse des Methylindols erhielt ich folgende Resultate:

I. 0.2073 g Substanz gaben 0.1325 g Wasser u. 0.6256 g Kohlensäure.
II. 0.2012 » » » 20 ccm Stickstoff bei 21° u. 718 mm Druck.
III. 0.2145 » » » 21 » » » 19° » 721 » »

	Berechnet für C_9H_9N	Gefunden I.	II.	III.	
C	82.44	82.30	—	—	pCt.
H	6.87	7.09	—	—	»
N	10.69	—	10.71	10.71	»

Das Methylindol bildet ein schwach gelblich gefärbtes Oel von 1.0707 specifischem Gewichte bei 0°. Sein Geruch erinnert kaum an jenen des Indols. In Wasser ist es äusserst wenig löslich, leicht hingegen in Alkohol und Aether. Die klare wässrige Lösung giebt mit rauchender Salpetersäure zunächst eine schön rothgefärbte Flüssigkeit, aus der sich nach kurzer Zeit rothe Flocken abscheiden. Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspahn wird von den Dämpfen des Methylindols oder von seiner alkoholischen Lösung violettroth gefärbt. In verdünnter Salzsäure ist es nicht löslich, während es von rauchender theils gelöst, theils verharzt wird. Wird die Lösung in concentrirter Salzsäure mit Wasser verdünnt, so entsteht zunächst eine weisse Trübung, die sich nach einiger Zeit in weisse Flocken verwandelt.

Pikrat des Methylindols, $C_6H_2(NO_2)_3OHC_9H_9N$.

Wird zu einer ätherischen Lösung von Methylindol eine solche von Pikrinsäure gesetzt, so bilden sich beim Verdunsten des Aethers dunkelroth gefärbte, meist büschelförmig verwachsene Prismen des Pikrats, welche bei 149—150° schmelzen und deren Stickstoffbestimmung folgende Zahlen lieferte:

0.2366 g Substanz gaben 34 ccm Stickstoff bei 19° und 720 mm Druck.

Ber. für $C_6H_2(NO_2)_3OHC_9H_9N$		Gefunden
N	15.55	15.70 pCt.

Es ist also das aus Methylamidochlorstyrol erhaltene Methylindol vollkommen identisch mit dem von E. Fischer und O. Hess dargestellten.

München, Laboratorium der technischen Hochschule.

---

540. A. Pinner: Ueber das Einwirkungsprodukt von Essigsäureanhydrid auf Benzamidin.

(Vorgetr. vom Verf. in der Sitzung vom 13. Octbr.)

Im vorletzten Hefte der Berichte[1]) habe ich im Anschluss an die Besprechung der eigenthümlichen Reaction zwischen Benzoylchlorid und Benzamidin Gelegenheit genommen, darauf aufmerksam zu machen, dass die bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Benzamidin entstehende Verbindung, welcher von Hrn. Klein und mir seiner Zeit[2]) die Zusammensetzung $C_{14}H_{13}N_3$ zugeschrieben worden

[1]) Diese Berichte XVII, 2006.
[2]) Diese Berichte XI, 8; XVI, 1659.

war, ebenso gut die Zusammensetzung $C_9H_8N_2$ besitzen könnte, und dass die Analyse allein darüber keinen Aufschluss zu geben vermag. In ersterem Falle würde die Verbindung aus 2 Molekülen Benzamidin lediglich unter Abspaltung von Ammoniak entstanden sein:

$$2C_6H_5C\begin{cases}NH\\NH_2\end{cases} = C_{14}H_{13}N_3 + NH_3,$$

im zweiten Falle würde sie durch Wasserabspaltung einer intermediär erzeugten Acetylverbindung sich gebildet haben:

$$\text{a)}\quad 2C_6H_5C\begin{cases}NH\\NH_2\end{cases} + (CH_3CO)_2O = 2C_6H_5\begin{cases}N.COCH_3\\NH_2\end{cases} + H_2O.$$

$$\text{b)}\quad C_6H_5C\begin{cases}N.CO.CH_3\\NH_2\end{cases} = C_6H_5C\begin{cases}N\\N\end{cases}C.CH_3 + H_2O.$$

Die Entscheidung darüber, welche der beiden Formeln der in vorzüglichster Ausbeute zu erhaltenden Verbindung thatsächlich zukommt, konnten nur weitere Derivate derselben liefern. Es ist mir nun gelungen, mit aller Sicherheit nachzuweisen, dass die erstere Formel $C_{14}H_{13}N_3$ die richtige und dass die Verbindung als Dibenzimidin, $\left.\begin{matrix}C_6H_5C\\C_6H_5C\end{matrix}\right\}N_3H_3$, aufzufassen ist, wobei unentschieden bleiben muss, ob sie die Constitution

$$C_6H_5.C\begin{cases}NH\\NH\\NH\end{cases} \quad\text{oder}\quad C_6H_5.C\begin{cases}NH\\N\\NH_2\end{cases}$$

besitzt. In gleicher Weise habe ich nachweisen können, dass die Substanz nicht etwa ein Anthracenderivat ist, sondern noch die beiden Benzenyle (C_6H_5C) als solche enthält.

Zunächst habe ich die Verbindung zu oxydiren versucht in der Erwartung, dass, im Falle sie $C_6H_5C\begin{cases}N\\N\end{cases}CCH_3$ wäre, eine Carbonsäure $C_6H_5C.N_2.C.CO_2H$ resultiren müsste. Allein weder Kaliumpermanganat in saurer oder in alkalischer Lösung, noch Chromsäure oder Kaliumbichromat und Schwefelsäure zeigten irgend welche Wirkung auf die Substanz. Darauf habe ich Bromderivate aus ihr darzustellen versucht. Scheinbar gelingt eine derartige Darstellung sehr leicht. Löst man nämlich die Substanz in Chloroform, worin sie äusserst leicht löslich ist, und fügt Brom hinzu, so scheiden sich in kürzester Zeit prächtige, tief gelb gefärbte glänzende Nadeln aus, ohne dass Bromwasserstoffsäure sich entwickelt. Es entsteht demnach

ein Bromadditionsproduct, welches, sehr schwer in Chloroform löslich, abfiltrirt, mit Chloroform gewaschen und getrocknet wurde. Ein Versuch, die Nadeln aus Alkohol umzukrystallisiren, zeigte, dass das Bromproduct sehr leicht zersetzlich ist, denn der Alkohol nahm starken Aldehydgeruch an, die Substanz wurde weiss und verwandelte sich vollständig wieder in die ursprüngliche (bei 110° schmelzende) bromfreie Verbindung. Das nicht umkrystallisirte, an der Luft getrocknete Bromproduct hauchte ebenso fortdauernd Brom aus, wenn auch die Zersetzung sehr langsam vorschreitet. Daher zeigten Brombestimmungen von verschiedenen Präparaten, die ungleich lange an der Luft gelegen hatten, wechselnden, mit der Dauer des Offenliegens abnehmenden Bromgehalt. So wurden gefunden in einem kaum noch nach Brom riechenden Präparat 49.97 pCt. Brom, in demselben Präparat nach mehreren Tagen 48.37 pCt. Brom. Diese Zahlen geben aber auch, abgesehen davon, dass sie naturgemäss nicht genau sein können, nicht den geringsten Aufschluss über die Zusammensetzung der Muttersubstanz, denn aus ihnen lässt sich weder die Formel $C_{14}H_{13}N_3$ noch $C_9H_8N_2$ feststellen, weil die Substanz sowohl $C_{14}H_{13}N_3Br_3$ (Br = 51.83 pCt.) als $C_9H_8N_2Br_2$ (Br = 52.63 pCt.) sein könnte.

Ich habe darauf die Substanz $C_{14}H_{13}N_3$ zu nitriren versucht. In kalter rauchender Salpetersäure löst sie sich unter Erwärmen mit grösster Leichtigkeit auf, und lässt man die Lösung über Nacht stehen und giesst sie dann in Wasser, so erhält man einen sehr reichlichen gelben, harzigen Niederschlag, der zum Theil in Alkohol löslich ist und daraus krystallisirt werden kann, jedoch alsdann keine entscheidenden analytischen Resultate liefert. Aus Benzol, worin er sich leichter löst, scheidet er sich harzartig ab. Schliesslich gelang es mir durch längeres Stehenlassen der salpetersauren Lösung unter einer Glocke neben Natriumhydrat kleine körnige, farblose Krystalle zu erhalten, die durch Glaswolle abfiltrirt, mit etwas concentrirter Salpetersäure gewaschen und auf Thonplatten getrocknet, in der Analyse Zahlen gaben, welche nur auf die vierfach nitrirte Verbindung einer Muttersubstanz von der Zusammensetzung $C_{14}H_{13}N_3$ schliessen liessen, in keiner Weise aber von einer ursprünglichen Substanz $C_9H_8N_2$ herzuleiten waren. (Gefunden wurden: 41.54 pCt. C, 2.33 pCt. H, 23.17 pCt. N, für $C_{14}H_9(NO_2)_4N_3$ berechnen sich 41.69 pCt. C, 2.23 pCt. H und 24.32 pCt. N.) Damit war der erste Beweis für die Richtigkeit der Annahme, das Einwirkungsproduct des Essigsäureanhydrids auf Benzamidin sei $C_{14}H_{13}N_3$, erbracht.

Einen viel sichereren Beweis für diese Annahme erhielt ich jedoch durch das Product, welches bei der Einwirkung schwach rauchender Schwefelsäure auf das Imidin entsteht. Trägt man Dibenzimidin in etwa die zehnfache Menge schwach rauchender Schwefelsäure ein, so löst es sich sehr langsam unter schwacher Erwärmung darin auf.

Fügt man nach 24stündigem Stehenlassen der Lösung die etwa vierfache Menge Wasser hinzu, so entsteht ein starker leimartiger, aber bei näherer Beobachtung aus kleinen farblosen Nadeln bestehender Niederschlag, der in reinem Wasser sehr leicht löslich ist. Dieser Niederschlag löst sich, wenn man ihn in der Mutterlauge auf etwa 100° erwärmt, scheidet sich aber beim Erkalten als schwerer körniger, etwas gelb gefärbter Niederschlag wieder ab. Dieselbe Beschaffenheit und Farbe nimmt er an, wenn man ihn in der Mutterlauge längere Zeit stehen lässt, ebenso wenn man ihn filtrirt und bei gewöhnlicher Temperatur trocknet. Es scheint diese Umwandlung des Niederschlags auf einer Aenderung des Krystallwassergehalts zu beruhen, denn auch die körnige Substanz ist nichts anderes als die Sulfonsäure des Dibenzimidins, welche in reinem Wasser sehr leicht löslich ist, in 25procentiger Schwefelsäure sehr schwer sich löst und daher mit Leichtigkeit durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Schwefelsäure gereinigt werden kann. Sie besitzt die Zusammensetzung $C_{14}H_{12}N_3 . SO_3H + {}^1/_2H_2O$, verliert ihr Krystallwasser erst bei 140°, wobei sie jedoch sich zu bräunen beginnt und ist eine starke Säure. (Gefunden H_2O = 3.02 pCt., berechnet = 2.89 pCt.)

Die lufttrockene Substanz gab:

C = 53.65 pCt., H = 4.25 pCt., S = 10.40 pCt., N = 13.28 pCt.

Für die Säure $C_{14}H_{13}N_3 . SO_3H + {}^1/_2H_2O$ berechnen sich:

C = 53.84 pCt., H = 4.16 pCt., S = 10.25 pCt., N = 13.46 pCt.

Neutralisirt man die ursprüngliche mit der etwa 5—6fachen Menge Wasser verdünnte Lösung des Dibenzimidins in Schwefelsäure mit Natronlauge, so entsteht, je mehr die Flüssigkeit der Neutralität sich nähert, ein immer reichlicher werdender weisser Niederschlag des Natronsalzes der Sulfonsäure. Man macht die Lösung schwach alkalisch, lässt erkalten, saugt den Niederschlag ab und krystallisirt ihn, nachdem man ihn nur wenig ausgewaschen, aus heissem Wasser um. Dieses Natronsalz ist in kaltem Wasser ziemlich, in heissem Wasser leicht, dagegen in Salzlösungen sehr wenig löslich. Das lufttrockene Salz verliert bei 100° 14.75 pCt. H_2O, für das Salz $C_{14}H_{12}N_3 . SO_3Na + 3H_2O$ berechnen sich 14.25 pCt. H_2O. Für bei 100° getrocknetes Salz wurden gefunden:

C = 52.02, H = 4.61, N = 12.04, S = 10.21, Na = 6.90 pCt.,
12.10 6.34 »

während sich für $C_{14}H_{12}N_3 . SO_3Na$ berechnen:

C = 51.69, H = 3.69, N = 12.9, S = 9.85, Na = 7.08 pCt.

Die Lösung des Natriumsalzes giebt mit den Salzen der alkalischen Erden und fast aller Schwermetalle Niederschläge (Quecksilberchlorid giebt keinen Niederschlag, Kupfersulfat schlägt nur etwas Natronsalz nieder.) Von diesen Niederschlägen wurden nur das Baryumsalz und

das Silbersalz in etwas grösserer Menge dargestellt und analysirt. Beide enthalten Krystallwasser, lassen sich aber, wie es scheint, nicht völlig wasserfrei machen. Das Baryumsalz, welches glänzende, auch in heissem Wasser sehr schwer lösliche Blättchen bildet, verlor bei 100° 11.45 pCt., bei 180° 13.19 pCt. Wasser und lieferte bei 100° getrocknet 16.70 pCt. Ba, bei 180° getrocknet 16.93 pCt. Ba. Aus diesen Zahlen berechnet sich ein Salz $(C_{14}H_{12}N_3 . SO_3)_2Ba + 10H_2O$, welches bei 100° $6H_2O$ verliert (berechnet 11.74 pCt.), dann bei 180° noch ein H_2O (berechnet 13.68 pCt.), während bei 100° ein Salz $(C_{14}H_{12}N_3 . SO_3)_2Ba + 4H_2O$ (berechnet Ba = 16.84 pCt.), bei 180° ein Salz mit $3H_2O$ (berechnet Ba = 17.23 pCt.) zurückbleibt.

Beiläufig sei noch erwähnt, dass die Dibenzimidinsulfonsäuren beim Schmelzen mit Kaliumhydrat Paroxybenzoësäure (durch ihren Schmelzpunkt identificirt) liefert, so dass also damit erwiesen ist, dass die Sulfongruppe in einem der beiden Benzolkerne und in Parastellung sich befindet: $C_6H_4 . \overset{4}{S}O_3H . \overset{1}{C}\left.\begin{matrix}\\ C_6H_5 . C\end{matrix}\right\}N_3H_3$.

Dass das Dibenzimidin nicht etwa ein Anthracenderivat ist, wurde durch Erhitzen desselben mit bei gewöhnlicher Temperatur gesättigter Salzsäure auf 100° erwiesen. In concentrirtester Salzsäure löst sich das Dibenzimidin leicht auf, aber bald scheiden sich stark glänzende Blättchen aus, die schon auf Zusatz von wenig Wasser sich in die Nadeln des Dibenzimidins zurückverwandeln (Schmp. 110°) und daher wohl nichts anderes als das sehr leicht zerlegbare salzsaure Salz des Imidins sind. Erhitzt man aber das Imidin mit etwa der 20fachen Menge Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100°, so erhält man Salmiak und Benzoësäure, die durch ihre verschiedenen Reactionen und durch ihren Schmelzpunkt identificirt wurde.

Beiläufig möchte ich noch bemerken, dass ich auch einen, wenn auch erfolglosen Versuch gemacht habe, die bis jetzt unbekannte Molekulargrösse des Kyanphenins, $(C_7H_5N)_n$, durch Darstellung einer Sulfonsäure zu ermitteln. Das Kyanphenin wird bei gewöhnlicher Temperatur von rauchender Schwefelsäure, worin es sich langsam löst, nur wenig angegriffen und fällt beim Verdünnen der Lösung mit Wasser wieder nieder. Erwärmt man aber diese schwefelsaure Lösung auf dem Wasserbade 6—8 Stunden lang, so wird beim Verdünnen mit Wasser nichts mehr gefällt. Durch Neutralisiren der verdünnten Lösung mit Baryumcarbonat und wiederholtes Auskochen der Masse mit grossen Mengen Wassers erhält man nach dem Verdampfen der wäs-

serigen Lösungen ein auch in heissem Wasser sehr schwer lösliches, in dünnen Krusten sich ausscheidendes Baryumsalz der Kyanpheninsulfonsäure, in welcher jedoch auf je 7 Kohlenstoffatome eine Sulfongruppe vorhanden ist. Ich habe daher die weitere Untersuchung dieser Sulfonsäure aufgegeben.

Berlin, Laborat. der Thierarzneischule.

---

541. Oscar Jacobsen: Ueber die Constitution der Benzoltetracarbonsäuren.

[Mittheilung aus dem chem. Universitäts-Laboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 30. October.)

Um zu entscheiden, welche Stellung die Carboxylgruppen in jeder der drei Benzoltetracarbonsäuren einnehmen, habe ich diejenigen dieser Säuren, welche dem Durol und dem Isodurol entsprechen, durch Oxydation dieser beiden Kohlenwasserstoffe dargestellt.

Die Constitution des Isodurols (1, 2, 3, 5) ist bekannt durch die Bildung desselben aus Brommesitylen, Methyljodid und Natrium. Diejenige des Durols (1, 2, 4, 5) ergab sich daraus, dass die durch Oxydation desselben entstehende, einbasische Säure, die Durylsäure, auch aus der Pseudocumolsulfonsäure durch Schmelzen mit ameisensaurem Natrium erhalten [1]) und für die Pseudocumolsulfonsäure durch Ueberführung in Oxyparaxylylsäure die Constitution

$$C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}H_3 . \overset{4}{C}H_3 . \overset{5}{S}O_3H$$

ermittelt wurde [2]).

Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure stellte ich aus dem Durol zunächst ein Gemenge von Durylsäure und Cumidinsäure, aus dem Isodurol ein Gemenge der drei Isodurylsäuren dar.

Diese von Nitroprodukten befreiten Säuregemenge wurden mit kohlensaurem Kalium in Lösung gebracht und anfangs in gelinder Wärme, schliesslich bei 100° so lange mit übermangansaurem Kalium behandelt, bis dieses nur noch sehr langsam entfärbt wurde und ein Versuch zeigte, dass nur noch leicht lösliche Säuren vorhanden waren. Das mit Essigsäure schwach übersättigte Filtrat wurde dann durch essigsaures Blei gefällt und der möglichst gut ausgewaschene Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt.

---

[1]) A. Reuter, diese Berichte XI, 31.

[2]) O. Jacobsen, diese Berichte XII, 434.

Da die beim Verdunsten des Filtrats zurückbleibenden Säuren sich als noch nicht homogen erwiesen, mussten sie einer weiteren Behandlung mit übermangansaurem Kalium unterworfen und also auch die übrigen Operationen wiederholt werden. Nunmehr resultirten nur noch vierbasische Säuren. Die aus Durol entstandene Säure war direkt ganz rein. Bei dem Isodurol war es mir nicht möglich, den Bleiniederschlag völlig kalifrei zu waschen, und dementsprechend war die betreffende Tetracarbonsäure zunächst mit einem sauren Kaliumsalz derselben verunreinigt, welches sich beim Umkrystallisiren ziemlich vollständig vor der freien Säure abschied. Durch Lösen in wenig Wasser und Fällen durch viel concentrirte Salzsäure konnte auch das Kaliumsalz in die freie Säure übergeführt, beziehungsweise die letztere völlig gereinigt werden.

Die aus Durol erhaltene vierbasische Säure war in kaltem Wasser relativ schwer, in heissem sehr leicht löslich. Sie krystallisirte sehr gut in harten, glasglänzenden Prismen oder Tafeln mit zwei Molekülen Krystallwasser. Die bei 120° entwässerte Säure fing bei 265—268° zu schmelzen an und lieferte dann ein scharf bei 268° schmelzendes Anhydrid. Die Säure war somit Pyromellithsäure.

Die aus Isodurol gewonnene Benzoltetracarbonsäure war auch in kaltem Wasser sehr leicht löslich und schied sich beim Verdunsten der Lösung in Krusten ab, die aus sehr kleinen, vierseitigen Prismen bestanden und kein Krystallwasser enthielten. Durch Chlorbaryum wurde selbst die sehr concentrirte Lösung der freien Säure weder in der Kälte, noch in der Hitze gefällt. Nahe unter 220° begann die Säure zusammenzusintern und schmolz dann vollständig bei 238—240°, indem sie unter Aufschäumen Wasser verlor. Bei schnellem Erkalten erstarrte namentlich das aus weniger reinen Antheilen der Säure entstandene Anhydrid in der von Baeyer für die Mellophansäure beschriebenen Weise zu einer firnissartigen Masse, welche höchstens theilweise eine eisblumenartige Krystallbildung zeigte und keinen bestimmten Schmelzpunkt besass. Wenn das Erstarren in höherer Temperatur allmälig stattfand, so wurde — namentlich bei Anwendung der aus dem oben erwähnten Kaliumsalz abgeschiedenen, sehr reinen Säure — das Anhydrid durchaus krystallinisch erhalten. Es schmolz dann constant bei 237—238°.

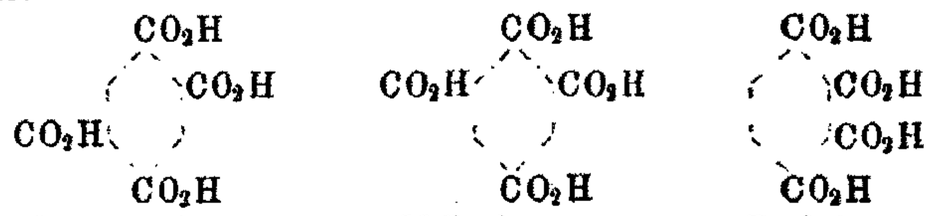
Nach ihren Reaktionen konnte diese aus Isodurol gewonnene Säure nicht Prehnitsäure, sondern nur Mellophansäure sein. Herr Baeyer hatte die Güte, mir zum Zweck einer genauen Vergleichung seine Mellophansäure zur Verfügung zu stellen. Diese Vergleichung ergab die vollkommenste Uebereinstimmung sowohl in der Krystalli-

sationsweise, wie in den Fällungsreaktionen der beiden Säuren und ihrem Verhalten in der Hitze [1]).

Besonders charakteristisch ist das Verhalten der Mellophansäure gegen Calciumsalze. Durch essigsaures Calcium wird die Lösung der freien Säure selbst bei höchster Concentration in der Kälte durchaus nicht gefällt. In der stark verdünnten Lösung tritt auch beim Erhitzen keine Fällung ein. Ist aber die mit essigsaurem Calcium versetzte Lösung der Säure einigermaassen concentrirt, so entsteht beim Erhitzen zunächst eine wolkige Trübung und dann ein reichlicher, flockiger Niederschlag, der sich beim Abkühlen sofort wieder klar auflöst. Er kann beliebig oft durch Erhitzen ausgeschieden und durch Abkühlen wieder gelöst werden. Erst wenn durch anhaltendes Kochen Essigsäure ausgetrieben wird, löst sich der Niederschlag auch in der Kälte nicht vollständig wieder auf.

Chlorcalcium erzeugt jenen nur in der Hitze schwer löslichen Niederschlag nicht mit der freien Mellophansäure, wohl aber mit ihren neutralen Salzen.

Nach dem Ergebniss der hier mitgetheilten Untersuchung ist die Stellung der Carboxylgruppen in den drei Benzoltetracarbonsäuren die folgende:



Pyromellithsäure Mellophansäure Prehnitsäure.

Die Constitution der Prehnitsäure würde also, wie diejenige der Pyromellithsäure, die Abspaltung von zwei Molekülen Wasser bei der Anhydridbildung gestatten. Dass die Prehnitsäure, wie Baeyer gezeigt hat, nur ein Molekül Wasser verliert, wird man durch die Annahme erklären müssen, dass die beiden mittleren Carboxylgruppen es sind, aus welchen dieses Molekül Wasser austritt.

---

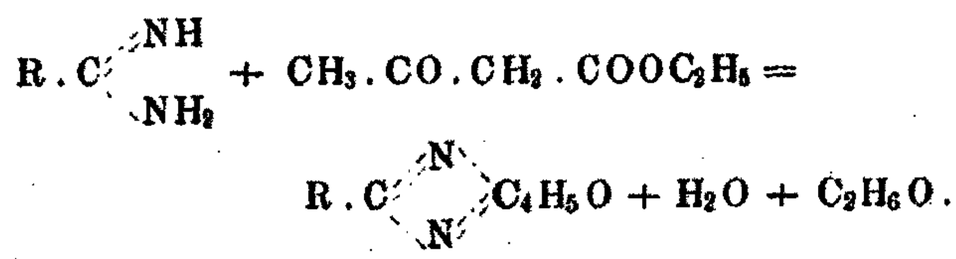
[1]) Eine Angabe von Baeyer (Annal. 166, S. 335) ist nur missverständlich mehrfach dahin aufgefasst worden, dass das reine Anhydrid bei 164° schmelze. Der Schmelzpunkt des krystallisirten Mellophansäure-Anhydrids liegt bei ungefähr 238°.

542. A. Pinner: Ueber die Einwirkung von Acetessigäther auf die Amidine.

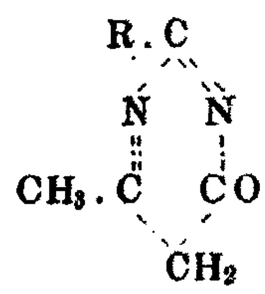
(Vorläufige Mittheilung.)

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

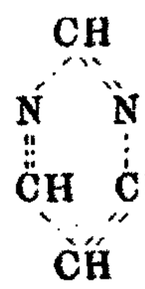
Acetessigäther wirkt ausserordentlich leicht auf die Amidine unter Abspaltung von Wasser und Alkohol ein nach der Gleichung:



Die entstehenden Verbindungen, welche basische Eigenschaften besitzen, haben wahrscheinlich die Constitution:



und können durch geeignete Mittel (Phosphorchlorid) in Derivate einer Grundsubstanz:



übergeführt werden.

Setzt man zu salzsaurem Benzamidin die berechnete Menge Acetessigäther und darauf in kleinen Antheilen die zum Zersetzen des salzsauren Benzamidins nöthige Menge 10procentiger Natronlauge, so erhält man unter Erwärmung eine fast klare Lösung, aus welcher innerhalb weniger Stunden glänzende Prismen auskrystallisiren. Man lässt 1—2 Tage stehen, filtrirt den entstandenen dicken Krystallbrei ab und wäscht die Krystalle mit Wasser. Sie sind alsdann analysenrein. Sie schmelzen bei 215.5—216° und besitzen die Zusammensetzung $C_{11}H_{10}N_2O$:

$$C_7H_8N_2 + C_6H_{10}O_3 = C_{11}H_{10}N_2O + H_2O + C_2H_6O.$$

Sie sind sehr schwer in Wasser, schwer in Aether löslich, lösen

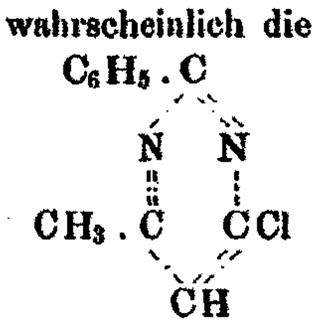
sich sehr leicht in Säuren und geben ein sehr wenig lösliches Platinsalz von der Zusammensetzung:

$$(C_{11}H_{10}N_2O \,.\, HCl)_2 PtCl_4 + 2H_2O.$$

Mit der äquimolekularen Menge Phosphorpentachlorid erwärmt liefert die Verbindung $C_{11}H_{10}N_2O$ unter Schäumen und Salzsäureentwickelung eine durch Wasser fällbare, aus Aether in prachtvollen, grossen, durchsichtigen, rhombischen Platten krystallisirende, bei 71° schmelzende Substanz von der Zusammensetzung $C_{11}H_9N_2Cl$:

$$C_{11}H_{10}N_2O + PCl_5 = C_{11}H_{10}N_2Cl_2 + POCl_3,$$
$$C_{11}H_{10}N_2Cl_2 = C_{11}H_9N_2Cl + HCl.$$

Dieses Chlorid hat wahrscheinlich die Constitution:



Das Acetamidin giebt bei gleicher Behandlung keine Krystalle, aber wenn man die Lösung vorsichtig eindampft, den Rückstand mit absolutem Alkohol auszieht, den Auszug verdampft und den Rückstand aus Benzol umkrystallisirt, so erhält man eine durch ihr Krystallisationsvermögen ausgezeichnete Verbindung, welche lange seidenglänzende Nadeln bildet, ziemlich leicht in Wasser, wenig in Aether löslich sind und die Zusammensetzung: $C_6H_8N_2O$ besitzen. ($C_2H_6N_2 + C_6H_{10}O_3 = C_6H_8N_2O + H_2O + C_2H_6O$.)

Ich beabsichtige diese Reaktion eingehend zu studiren.

Zugleich will ich erwähnen, dass die Amidine mit grösster Leichtigkeit mit den Cyanaten und den Senfölen reagiren und zwar, wie es scheint, mit den Cyanaten in zwei Verhältnissen. Es dürften hierbei eigenthümliche Harnstoffe, bezw. Thioharnstoffe, sich bilden, deren Untersuchung in Angriff genommen worden ist. Durch die Leiter der chemischen Fabrik vormals Hofmann & Schötensack in Ludwigshafen, welche mir mit grösster Liebenswürdigkeit eine grössere Menge Phenylcyanat zur Verfügung gestellt haben, bin ich in die Lage versetzt, diese Untersuchung bequem auszuführen, und ich spreche daher auch an dieser Stelle der Fabrikleitung und namentlich Herrn Dr. P. W. Hofmann meinen verbindlichsten Dank aus.

543. S. Gabriel: Ueber die Constitution der Phtalylessigsäure.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLXV.]

[Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung am 27. October.]

Wenn sich Phtalsäureanhydrid mit anderen Körpern, z. B. Phenol oder Benzol condensirt, so wird der Sauerstoff des austretenden Wassers aus dem Phtalsäureanhydrid entnommen, und zwar betheiligt sich an der Reaction nicht, wie ursprünglich angenommen, der sogenannte »Anhydrid«sauerstoff, d. h. derjenige, welcher die beiden Carbonyle mit einander verbindet, sondern, wie spätere Untersuchungen zeigten, das Sauerstoffatom eines Carbonyls; es entstehen also nicht Phtalylverbindungen $C_6H_2(CO)_2X_2$ (Phtalyl = $[C_6H_2(CO)_2])^{II}$, sondern Körper von der Formel $C_6H_4\left.\begin{matrix}CX_2\\CO\end{matrix}\right\}O$, welche als Derivate des Phtalides $C_6H_4\left.\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}\right\}O$ aufzufassen sind.

Für das Condensationsproduct aus Phtalsäure- und Essigsäureanhydrid ist seiner Zeit, den damaligen Anschauungen entsprechend, die Constitutionsformel $C_6H_4(CO)_2 : CH.COOH$ und die Bezeichnung Phtalylessigsäure[1]) aufgestellt worden; fasst man es aber als Phtalidverbindung auf, so müsste es durch die Formel $C_6H_4\left.\begin{matrix}C=CH.COOH\\C\end{matrix}\right\rangle O$ gegeben werden.

Die Bestätigung der Constitution einiger Derivate der Phtalylessigsäure, welche ich vor einiger Zeit[2]) lieferte, ist, wie bereits hervorgehoben worden[3]), für die Beurtheilung der Structur der Säure selber nicht maassgebend.

Die im folgenden beschriebenen Beobachtungen scheinen dagegen eher geeignet, zur Entscheidung der Frage nach der Constitution der Säure beizutragen.

Wird Phtalylessigsäure aus einer kleinen Retorte im Vacuum destillirt, so tritt Kohlensäure auf, und in der Vorlage sammelt sich eine weissgelbe, halbfeste Masse; leitet man durch letztere Wasserdampf, so geht mit dem Wasser eine Substanz über in Form einer weissen Emulsion, welche sich schon im Kühler zu farblosen Krystallmassen verdichtet; aus dem wässrigen Destillat setzen sich beim Stehen weitere Mengen derselben Materie in kleinen, glasglänzenden, gut ausgebildeten Rhomben ab; dieselbe schmilzt bei 58—60°, besitzt

[1]) Gabriel und Michael, diese Berichte X, 391, 1551, 2199; XI, 1007.
[2]) Gabriel, diese Berichte XIV, 919; XVI, 1992.
[3]) Gabriel, diese Berichte XVI, 1996.

einen an Phtalid erinnernden Geruch, löst sich in heissem Wasser und wird sehr leicht von den üblichen Lösungsmitteln aufgenommen. Beim längeren Aufbewahren geht sie in eine gelbliche, glasige, geruchlose Masse über; die nämliche Veränderung erleidet sie zum grossen Theil, so oft man sie mit Wasserdampf übertreibt, indem beträchtliche Mengen eines gelben, zähen, nicht mehr flüchtigen Harzes im Kolben zurückbleiben; wird aber letzteres im Vacuum über freiem Feuer destillirt, so geht ein Oel über, aus welchem man mit Wasserdampf wiederum gewisse Mengen der ursprünglichen Substanz abblasen kann. Erhitzt man die Substanz längere Zeit auf dem Wasserbad, so schmilzt sie zunächst, verflüchtigt sich theilweis, und schliesslich bleibt eine zähe, amorphe Substanz zurück. Offenbar findet also eine Polymerisation der leicht schmelzenden Verbindung statt, woraus sich die geringe Ausbeute, — sie beträgt ca. 10 pCt. — erklärt; übrigens tritt bei der Destillation der Phtalylessigsäure ausserdem Phtalsäure auf, welche man in dem wässrigen Kolbeninhalt nach Abblasen der flüchtigen Substanz vorfindet.

Die nämliche Verbindung lässt sich auch auf anderem, minder kostspieligem Wege bereiten, nämlich aus dem harzigen Nebenproducte, welches von der Darstellung der Phtalylessigsäure[1]) herrührt; die Menge desselben wird zu 30 pCt. des angewandten Phtalsäureanhydrides angegeben, allein in selbigem sind noch beträchtliche Mengen von Phtalsäure enthalten: wenn man nämlich das Harz mit verdünnter Natronlauge kocht, so geht es fast ganz mit dunkelrothbrauner Farbe in Lösung, und wird letztere nunmehr mit Salzsäure übersättigt, so fällt ein gelbbraunes amorphes Pulver aus, welches sich beim Kochen zu Klumpen zusammenballt, nach dem Erkalten und Trocknen leicht zerreiblich ist, und dessen Menge nur 2.5—3 pCt. des angewandten Phtalsäureanhydrides ausmacht.

Es empfiehlt sich nun für den vorliegenden Zweck, die Einwirkung des Phtalsäureanhydrides auf das Acetanhydrid so zu leiten, dass möglichst viel des braunen Pulvers entsteht: dies lässt sich, indem man von Gewinnung der Phtalylessigsäure ganz absteht, in folgender Weise erreichen:

1 Theil Phtalsäureanhydrid und 1 Theil Essigsäureanhydrid werden mit $^1/_3$ Theil trockenen Natriumacetats 7 Stunden am Rückflusskühler erhitzt, darnach mit dem doppelten Volumen Eisessig versetzt und in eine grosse Menge siedenden Wassers eingegossen. Dabei scheidet sich das nämliche gelbbraune Pulver und zwar in einer Menge von $^2/_3$ Theilen, also 66 pCt., des angewandten Phtalsäureanhydrides aus.

---

[1]) Diese Berichte X, 1552.

Das getrocknete Pulver giebt durch Destillation im luftverdünnten Raum ein rothgelbes, nach und nach erstarrendes Oel, aus welchem sich durch Wasserdampf ein mit der oben beschriebenen, flüchtigen Substanz völlig identischer Körper abblasen lässt.

Die Analyse der flüchtigen Substanz gab folgende Zahlen:

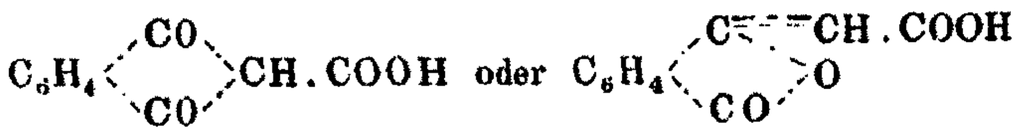
	Ber. für $C_9H_6O_2$	Gefunden
C	73.97	72.94
H	4.11	4.18

Der berechnete Kohlenstoffgehalt weicht zwar von der beobachteten um 1 pCt. ab, und neue Analysen erschienen wünschenswerth: dennoch wurde davon Abstand genommen, einerseits, weil sich der Reindarstellung der Substanz die leichte Veränderlichkeit entgegenstellt, und andrerseits, weil sich aus den nachstehend beschriebenen Umsetzungen die Formel $C_9H_6O_2$ zweifellos ergiebt.

Eine Verbindung $C_9H_6O_2$ wird aus der Phtalylessigsäure nach folgender Gleichung entstehen:

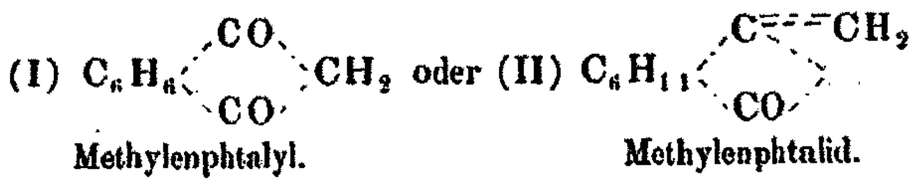
$$C_{10}H_6O_4 = C_9H_6O_2 + CO_2.$$

Ihre Constitutionsformel kann, je nachdem die Säure die Structur



besitzt,

durch folgende Schemata gegeben werden:



Methylenphtalyl. Methylenphtalid.

Das Verhalten der Substanz gegen Brom spricht dafür, dass Methylenphtalid vorliegt.

Löst man nämlich die flüchtige Verbindung in Chloroform und tröpfelt eine Lösung von Brom in Chloroform hinzu, so verschwindet die Bromfärbung sofort, ohne dass Bromwasserstoff auftritt. Wenn Brom nicht mehr aufgenommen wird, verdunstet man das Chloroform durch gelindes Erwärmen und erhält als Rückstand ein Oel, welches sehr bald zu einem Krystallkuchen erstarrt; letzterer wird in wenig heissen Chloroforms gelöst und dann mit heissem Ligroin bis zur beginnenden Trübung versetzt, wonach bald demantglänzende, derbe Krystalle vom Schmp. 98—99° anschiessen; selbige lösen sich auch in Alkohol, werden aber dadurch langsam unter Bromwasserstoffabgabe zersetzt. Die Analyse des Bromkörpers führte zu der Formel $C_9H_6Br_2O_2$:

	Berechnet	Gefunden
C	35.29	35.59 pCt.
H	1.96	2.15 »
Br	52.29	52.01 »

er ist mithin durch Addition von Brom nach der Gleichung

$$C_9 H_6 O_2 + Br_2 = C_9 H_6 Br_2 O_2$$

entstanden; die Fähigkeit der flüchtigen Substanz, Brom zu addiren, wird aber nur verständlich, wenn man sie der zweiten Formel entsprechend, welche Doppelbindung zwischen Kohlenstoffatomen aufweist, als Methylenphtalid auffasst. Der Bromkörper selber würde demnach als

$$\text{Methylenphtaliddibromür } C_6 H_4 \left\{ \begin{array}{l} CBr.CH_2Br \\ \quad >O \\ CO \end{array} \right.$$

zu bezeichnen sein.

Wird Methylenphtalid mit Kalilauge gelinde erwärmt, so geht es sehr bald in Lösung; übersättigt man nunmehr mit Salzsäure, so tritt, wenn die Lösung nicht zu verdünnt ist, beim Reiben mit dem Glasstabe eine Abscheidung von farblosen, breiten Nadeln ein, welche sich beim Vergleich als Acetophenoncarbonsäure erwiesen, und deren Bildung sich im Sinne folgender Zeichen erklärt:

$$C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} C{:::}CH_2 \\ COO \end{array} \right. + H_2O = C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} C(OH):CH_2 \\ COOH \end{array} \right.$$

$$= C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} CO.CH_3 \\ COOH \end{array} \right.$$

indem die zunächst entstehende Verbindung, welche ein Hydroxyl an einem ungesättigten Kohlenstoffatom enthält, sich in die stabile Ketonsäure umlagert[1]).

Kocht man Methylenphtaliddibromür (1.5 g) mit Wasser (250 g), so geht es allmählich in Lösung; die Flüssigkeit nimmt sauere Reaction an und liefert, wenn man sie auf ein kleines Volumen eindampft, wobei stechende Dämpfe entweichen, nach dem Erkalten unter vorangehender Trübung zugespitzte Kryställchen, welche aus etwas siedendem Alkohol umkrystallisirt lange, gelbliche, bromfreie Nadeln vom Schmelzpunkt 144—146° darstellen. Die Analyse derselben ergab:

	Ber. für $C_9H_6O_3$	Gefunden
C	66.66	66.47 pCt.
H	3.70	3.96 »

[1]) Diese Berichte XVI, 1996.

Die bromfreie Substanz ist aus dem Dibromür mithin wie folgt entstanden:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CBr.CH_2Br\\ \quad >O\\ CO\end{matrix}\right. + H_2O = 2HBr + C_9H_6O_3$$

und möge der Kürze halber als

Methylenphtalidoxyd

bezeichnet werden. Zu einer genaueren Untersuchung reichte die Menge des schwierig zu beschaffenden Materials — die Mutterlaugen desselben schwärzen sich und verharzen selbst beim Verdunsten im Vacuum — nicht aus, dagegen konnte mit Sicherheit festgestellt werden, dass das Oxyd identisch ist mit einer bereits früher[1]) beschriebenen Verbindung, welche durch Bromiren der Acetophenoncarbonsäure und nachherige Behandlung des Reactionsproductes mit Wasser erhalten worden war: auf den dabei voraussichtlich stattfindenden Vorgang werde ich weiter unten eingehen.

In der Hoffnung, das an der Phtalylessigsäure beobachtete, im Vorstehenden beschriebene Verhalten auch bei der Phtalylbromessigsäure[2]) wiederzufinden, wurde letztere im Vacuum destillirt: es empfiehlt sich, jedesmal nur kleine Mengen der Säure (0.5 g) aus kleinen Retörtchen zu destilliren, weil anderenfalls die schon geringe Ausbeute noch weiter herabgedrückt wird.

Im Retörtchen bleibt eine kohlige Masse, in der Vorlage resp. im Retortenhals findet sich eine geringe Menge einer krystallinischen Materie; selbige liefert nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem, heissem Alkohol lange, farblose Nadeln, welche bei 130—132° schmelzen; zu einer Analyse reichte die Menge der Substanz nicht aus; allein es ist zweifellos, dass sie die Formel $C_9H_5BrO_2$ besitzt, da sie vollkommen mit der Verbindung $C_9H_5BrO_2$ übereinstimmt, welche früher bei der Bromirung von Acetophenoncarbonsäure erhalten und als Brommethylenphtalyl (oder Brommethylenphenylenketon) $C_6H_4:(CO)_2:CHBr$ bezeichnet worden ist. Letztere zeigte das »eigenthümliche Verhalten«, unter Aufnahme von 1 Mol. Brom in ein bei 117.5°—118.5° schmelzendes Dibromür $C_9H_5BrO_2.Br_2$ überzugehen[3]): die nämliche Eigenschaft wurde nun auch an der durch Destillation der Phtalylbromessigsäure erhaltenen Verbindung $C_9H_5BrO_2$ beob-

[1]) Diese Berichte XI, 1012.
[2]) Ebendaselbst X, 2199.
[3]) Ebendaselbst XI, 1012.

achtet. Es erscheint demnach angezeigt, Namen und Formel der Verbindungen $C_9H_5BrO_2$ resp. $C_9H_5BrO_2 . Br_2$ umzuändern in

Brommethylenphtalid, $C_6H_4 \langle \begin{matrix} C{=}{=}CHBr \\ CO \end{matrix} \rangle O$ (Schmp. 132—133°),

und Brommethylenphtaliddibromür,

$C_6H_4 \langle \begin{matrix} CBr{-}CHBr_2 \\ CO \end{matrix} \rangle O$ (Schmp. 117.5—118.5°).

Die Bildung des Brommethylenphtalides findet also analog derjenigen des Methylenphtalides durch Abspaltung von Kohlensäure aus der Phtalylbromessigsäure statt; von der Entstehung des nämlichen Phtalides aus Acetophenoncarbonsäure kann man sich folgende Vorstellung machen:

$$\text{I)}\ C_6H_4 \langle \begin{matrix} COCH_3 \\ COOH \end{matrix} + Br_2 = C_6H_4 \langle \begin{matrix} COCH_2Br \\ COOH \end{matrix} + HBr.$$

$$\text{II)}\ C_6H_4 \langle \begin{matrix} C\boxed{O}C\boxed{H}HBr \\ COO\boxed{H} \end{matrix} = C_6H_4 \langle \begin{matrix} C{=}{=}CHBr \\ COO \end{matrix} + H_2O.$$

Die in der Gleichung II angenommene Wasserabspaltung scheint durch den als Lösungsmittel benutzten Eisessig bewirkt zu sein. Die in Folge der Wasserabspaltung eintretende Bindung zwischen den Seitenketten vollzieht sich übrigens beim Uebergang der Benzoylessigcarbonsäure in Phtalylessigsäure in ganz ähnlicher Weise (vorausgesetzt, dass man letztere als Phtalidverbindung auffasst):

$$C_6H_4 \langle \begin{matrix} C\boxed{O}C\boxed{H}HCOOH \\ COO\boxed{H} \end{matrix} - H_2O = C_6H_4 \langle \begin{matrix} C{=}{=}CH.COOH \\ CO \end{matrix} O .$$

Um diese Umwandlung zu bewirken, braucht man erstere Säure nur in ihrem 15fachen Gewicht Schwefelsäure zu lösen und nach ½stündigem Stehen in Wasser einzugiessen, wobei sofort Phtalylessigsäure in hellgelben, gekrümmten Schuppen ausfällt.

Bei der Einwirkung von Brom auf Acetophenoncarbonsäure in Eisessig scheint durch Wasserentziehung ausser dem Brommethylenphtalid auch Methylenphtalid gebildet zu werden: selbiges wird durch Aufnahme von Brom in Methylenphtaliddibromür, und dies beim Kochen mit Wasser in Methylenphtalidoxyd übergehen, welches, wie oben angegeben, in der That beobachtet worden ist.

Ueber einige Versuche, durch Einwirkung wasserentziehender Mittel (z. B. der Schwefelsäure) aus Acetophenoncarbonsäure zum Methylenphtalid oder -phtalyl zu gelangen, soll später berichtet werden.

Die mit der Phtalylessigsäure erhaltenen Resultate liessen es wünschenswerth erscheinen, auch das aus Phtalsäureanhydrid und

Phenylessigsäure gewonnene Condensationsproduct, das Benzylidenphtalyl, $C_6H_4(CO)_2CHC_6H_5$, einer Prüfung zu unterwerfen, um zu sehen, ob es nicht vielmehr nach der Gleichung

$$C_6H_5CH_2.COOH + C_6H_4(CO)_2O = H_2O + CO_2 + C_6H_4\begin{cases} C\text{---}CH.C_6H_5 \\ \quad\quad O \\ CO \end{cases}$$

entstanden, d. h. als Benzylidenphtalid aufzufassen sei. Auch in diesem Falle musste das Verhalten gegen Brom entscheiden.

Löst man die Benzylidenverbindung (1 Molekül) in Chloroform und fügt Brom (1 Molekül) mit Chloroform vermischt hinzu, so verschwindet die Bromfärbung nach kurzer Zeit unter Wärmeentwicklung; aus der erkaltenden Flüssigkeit scheiden sich glasglänzende, derbe Prismen ab, welche mit kaltem Alkohol abgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, folgende Resultate bei der Analyse ergaben:

	Ber. für $C_{15}H_{10}O_2Br_2$	Gefunden
C	47.12	47.38 pCt.
H	2.62	2.81 »
Br	41.88	42.40 »

Dies Ergebniss zeigt, dass die vermeintliche Phtalylverbindung als Benzylidenphtalid anzusehen ist, und die Bromverbindung kann als

Benzylidenphtaliddibromür, $C_6H_4\begin{cases} CBr.CHBr.C_6H_5 \\ \quad\quad O \\ CO \end{cases}$,

bezeichnet werden.

Das Dibromür schmilzt bei 146° unter Schäumen und Abgabe von Bromwasserstoff und etwas Brom: der darnach verbleibende Rückstand erstarrt nach dem Erkalten zu einer festen Krystallmasse.

In Alkohol ist das Dibromür schwer löslich; kocht man es mit diesem Lösungsmittel, so geht es langsam in Lösung, während der Alkohol sauere Reaktion (von Bromwasserstoff) annimmt; die resultirende Lösung giebt nach dem Einengen glänzende Krystalle, welche bei 149° (ohne Schäumen) schmelzen und die Zusammensetzung $C_{17}H_{15}BrO_3$ besitzen.

	Ber. für $C_{17}H_{15}O_3Br$	Gefunden
C	58.79	58.75 pCt.
H	4.32	4.48 »
Br	23.05	23.19 »

Die Verbindung ist demnach offenbar durch Einwirkung des Alkohols nach folgender Gleichung entstanden:

$$C_{15}H_{10}Br_2O_2 + C_2H_5OH = HBr + C_{15}H_{10}(C_2H_5O)O_2.$$

Ueber die Stellung des eingetretenen Oxäthyls müssen weitere Versuche entscheiden.

544. C. Schall und Chr. Dralle: Ueber die Einwirkung von Chlor, Brom, Jod auf wasserfreies Parakresolnatrium.

(Eingegangen am 29. October.)

Vor kurzem hat der eine von uns eine Arbeit über die Einwirkung von Jod auf Phenolnatrium veröffentlicht (siehe diese Berichte XVI, 1897). In dem Folgenden haben wir das Studium dieser Reaktion auf Parakresolnatrium unternommen. Wir haben neben Jod auch Chlor und Brom reagiren lassen.

I. Einwirkung von trockenem Chlorgas auf wasserfreies Parakresolnatrium.

Die Bereitung des trockenen Parakresolnatriums erfolgt genau in derselben Weise, wie es in der oben citirten Arbeit beim Phenolnatrium angegeben. Während des Chloreinleitens ist beständig umzuschütteln und dabei Kühlung nothwendig. Man erhält 66—70 pCt. rohes Monochlorparakresol (anstatt 131.94 pCt.) und daneben ein Oel, welches unlöslich in Natronlauge, beim Destilliren sich unter Entwickelung von Strömen Salzsäuregas zersetzt. Das Einleiten des Chlors muss bis zu einige Zeit andauernder Salzsäureentwickelung fortgesetzt werden. Die Reaktion verläuft im Wesentlichen nach der Formel:

$$C_6H_4CH_3ONa + Cl_2 = C_6H_3ClCH_3OH + NaCl.$$

Die vom Chlornatrium abfiltrirte Schwefelkohlenstofflösung lässt beim Abdestilliren ein braunes Oel zurück, das im Wasserstoffstrome abgetrieben die schon erwähnte Ausbeute an rohem Monochlorparakresol lieferte. Dasselbe wurde nach gehörigem Absitzen vom überstehendem Wasser getrennt. Letzterer mit Aether extrahirt lieferte noch eine erhebliche Menge an Monochlorparakresol. Das beim Abfiltriren des Schwefelkohlenstoffs auf dem Filter Gebliebene wird zweckmässig in Wasser vertheilt, mit Aether ausgezogen und der Aetherrückstand zu dem mit Wasserdampf abzutreibenden Roh-monochlorparakresol gegeben. Die durch letztere Operation gereinigte Substanz ergab bei der Destillation 25 pCt. des Rohproduktes an einem bei 194—196° kochenden Oel, welches mit etwas Parakresol verunreinigt war. Die Trennung von letzterem ist wegen der Nähe der Kochpunkte (Parakresol siedet bei 198° C.) durch Fraktionirung nur unvollkommen zu bewirken. Es war daher nothwendig, die Fraktion 194—196° C. mit concentrirter Schwefelsäure bei 40—50° C. zu schütteln. Dabei wird das beigemengte Parakresol in die bekannte Sulfosäure (Sulfogruppe in Orthostellung zum Hydroxyl) umgewandelt. Monochlorparakresol

bleibt unverändert, welches Verhalten die Orthostellung des Chlors zum Hydroxyl wahrscheinlich macht. Das mit Wasser verdünnte mit Aether ausgezogene Schüttelprodukt lieferte demzufolge genau bei 195—196° C. siedendes, reines Monochlorparakresol, $C_6H_3(\overset{p}{C}H_3)(\overset{1}{O}H)(\overset{o}{C}l)$. Dasselbe stellt eine wasserhelle, an der Luft sich schwach gelblich färbende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1.2106 bei 25° C., bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur, dar. In einer Kältemischung wird es nicht fest. Es besitzt einen eigenthümlichen, unangenehmen, lange anhaftenden Geruch. Die Analyse ergab:

Ber. für C_7H_7OCl		Gefunden
C	58.94	59.36 pCt.
H	4.91	4.96 »
Cl	24.91	24.54 »

Durch Jodmethyl wird das Natriumsalz des Monochlorparakresols fast quantitativ in das betreffende Anisol übergeführt. Die Operation wurde bei 150° C. im Einschmelzrohr bewerkstelligt.

Monochlormethylparakresol, $C_6H_3(\overset{p}{C}H_3)(\overset{1}{O}CH_3)(\overset{o}{C}l)$.

Wasserhelle, das Licht schwach brechende Flüssigkeit, bei 213 bis 215° C. kochend, vom specifischen Gewicht 1.1493 bei 2.425° C., bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur. Geruch angenehm, allerdings auch lange anhaftend. Die Analyse ergab:

Ber. für C_8H_9OCl		Gefunden
C	61.34	61.04 pCt.
H	5.75	6.17 »
Cl	22.68	—

Das in Eisessig aufgenommene Anisol, vorsichtig mit dem dreifachen Gewicht der zur Oxydation nöthigen Chromsäuremenge (in der Wärme in Eisessig gelöst) versetzt, liefert beim Erwärmen unter theilweiser Zerstörung der Substanz (angezeigt durch Kohlensäureentwicklung) eine Monochloranissäure, welche nach Vollendung der Oxydation durch Verdünnung mit dem 4—5 fachen Volum Wasser in weissen Flocken sich abscheidet. Durch Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure erhält man sie leicht rein. Aus 2.7 g Anisol wurden circa 1.8 g Säure erhalten.

Monochloranissäure, $C_6H_3(\overset{1}{C}OOH)(\overset{1}{O}CH_3)(\overset{o}{C}l)$, krystallisirt in weissen, atlasglänzenden Schüppchen, welche bei 214—215° C. genau schmelzen. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_8H_7O_3Cl$		Gefunden
C	51.47	52.00 pCt.
H	3.74	3.74 »

Das Baryumsalz stellt einen weissen, krystallinischen, in heissem Wasser ziemlich leicht löslichen Niederschlag dar, wenn man das Ammoniaksalz der Säure mit Chlorbaryumlösung fällt. Das lufttrockene Baryumsalz verlor durch Erwärmen bis zu 110° C. $3^1/_2$ Moleküle Krystallwasser. (Entsprechend einer Gewichtsabnahme von 11.05 pCt., gefunden 10.73 pCt.) Eine Baryumbestimmung ergab:

	Ber. für $(C_8H_6O_3Cl)_2Ba$	Gefunden
Ba	26.96	26.68 pCt.

Aus heissem Wasser erhält man das Salz in dünnen, rectangulären Krystalltäfelchen. Das Silbersalz ist in heissem Wasser schwer löslich und schiesst daraus in weissen, am Licht sich röthlich färbenden, spiessigen Blättchen an:

	Ber. für $C_8H_6O_3ClAg$	Gefunden
Ag	36.79	36.27 pCt.

II. Einwirkung von trockenem Brom auf wasserfreies Parakresolnatrium.

Das anzuwendende Brom, vorher über Chlorcalcium rektificirt, wird im Ueberschuss direkt zugefügt (etwa 13 pCt. über die theoretische Menge, berechnet nach einer Reaktionsgleichung, welche ganz analog der schon bei Darstellung des Monochlorparakresols angegebenen). Mässige Kühlung, allmähliche Zugabe des Broms, gutes Umschütteln sind nothwendig. Durch Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs nach beendigter Reaktion erhält man ein braunes Liquidum, welches mit Wasserdampf abgetrieben 140 pCt. des angewandten Parakresols an einem flüssigen Oel und 15.3 pCt. einer krystallinischen Substanz lieferte; letztere alsbald als Dibromparakresol erkannt. Das Oel ist ein Gemenge von Parakresol und Monobromparakresol, dessen Trennung, ganz wie beim Monochlorparakresol angegeben, bewerkstelligt wurde. Wir erhielten nur 27 pCt. vom Ausgangsmaterial an reinem Monobromparakresol. Was durch Destillation mit Wasserdampf nicht übergetrieben wurde, ähnelte im Verhalten ganz den halbflüssigen Harzen. Durch Ausziehen mit kochender, verdünnter Natronlauge entzog man noch etwas Bromparakresol. Der Rest war in jenem Reagens unlöslich, zersetzte sich bei versuchter Destillation und wurde daher nicht weiter untersucht.

Monobromparakresol, $C_6H_3(\overset{p}{C}H_3)(\overset{1}{O}H)(\overset{o}{B}r)$. Dasselbe stellt eine wasserhelle, in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz nicht zum Erstarren zu bringende Flüssigkeit dar, von etwas weniger unangenehmen Geruch als die entsprechende Chlorverbindung. Der Kochpunkt liegt bei 213—214° C. Das specifische Gewicht ist 1.5468

bei 24.5° C. bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur. Die Analyse ergab:

Ber. für C_7H_7OBr		Gefunden
C	44.92	44.42 pCt.
H	3.74	3.84 »
Br	42.78	42.79 »

Monobrommethylparakresol, $C_6H_3(\overset{p}{C}H_3)(O\overset{1}{C}H_3)(\overset{o}{B}r)$. Auf dieselbe Weise zu erhalten wie die entsprechende Chlorverbindung mit gleicher Ausbeute. Wasserhelle Flüssigkeit von angenehmem, aromatischem Geruch, Kochpunkt 225—227° C., specifisches Gewicht = 1.4182 bei 24.5° C. bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur. Die Analyse ergab:

Ber. für C_8H_9OBr		Gefunden
C	47.77	47.66 pCt.
H	4.47	4.34 »

Das erhaltene Monobromparakresol ist isomer mit dem von Voigt und Henninger (siehe diese Berichte XV, 1081) durch direktes Bromiren von Parakresol gewonnenen Monobromparakresol, welches bei 17—18° C. schmelzen und bei 218—220° C. kochen soll.

Monobromanissäure $C_6H_3(C\overset{p}{O}H)(O\overset{1}{C}H_3)(\overset{o}{B}r)$ Darstellung gleich der Monochloranissäure. Etwas schwerer löslich als diese in verdünnter Essigsäure, aus welcher die Monobromanissäure in weissen Nädelchen vom Schmelzpunkt 213—214° C. auskrystallisirt. Dies, sowie sonstiges Verhalten stimmt überein mit der von Lorrain (Berzelius, Jahresbericht 23, 421), Cahours (Ann. d. Chem. 56, 311) und Zulkowsky (diese Berichte VII, 1013) durch direktes Bromiren von Anissäure erhaltenen Substanz. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_8H_7O_3Br$		Gefunden
C	41.55	41.88 pCt.
H	3.03	3.26 »

Bromanissaures Baryum krystallisirt in kleinen, spitzen, dünnen Nadeln aus Wasser. Lufttrocken enthält es $3^1/_2$ Moleküle Krystallwasser, welches bei 110° C. vollständig entweicht (Gewichtsabnahme berechnet 9.54 pCt., gefunden 9.93 pCt.).

Ber. für $(C_8H_6O_3Br)_2Ba$		Gefunden
Ba	22.95	22.55 pCt.

Das Silbersalz ist sehr schwer löslich in heissem Wasser, gefällt stellt es einen weissen, flockigen, amorphen Niederschlag dar.

Ber. für $C_8H_6O_3BrAg$		Gefunden
Ag	31.95	32.18 pCt.

Das Kupfersalz bildet gefällt, dünne, oblonge zugespitzte Täfelchen, unlöslich in heissem Wasser. Enthält lufttrocken $2^1/_2$ Moleküle

Krystallwasser, welche es bei 110° C. verliert (Gewichtsabnahme berechnet 8.44 pCt., gefunden 7.91 pCt.).

	Ber. für $(C_6H_6O_3Br)_2Cu$	Gefunden
Cu	12.15	12.56 pCt.

Dibromparakresol, $C_6H_2(\overset{p}{C}H_3)(\overset{o}{Br})(\overset{1}{O}H)(\overset{o}{Br})$. Die mit Wasserdampf übergegangene feste Substanz wurde aus Ligroin umkrystallisirt. Wir erhielten grosse, genau bei 49° C. schmelzende Krystalle, welche sehr wenig löslich in Wasser, leicht von Alkohol aufgenommen werden. Hr. Prof. Groth hat die Freundlichkeit gehabt dieselben zu messen und sind sie nach seiner Mittheilung isomorph mit denen des von Claus und Riemann (diese Berichte XVI, 1598) durch direktes Chloriren von Parakresol erhaltenen Dichlorparakresols. Mit der gütigen Erlaubniss des Hrn. Prof. Claus veröffentlichten wir die, nach dem Schreiben des Hrn. Prof. Groth durch seine Assistenten Hrn. Dr. Grünling und Hrn. Miers ausgeführten Messungen der Dichlorparakresolkrystalle neben denen des von uns dargestellten Dibromparakresols.

Dibromparakresol.

Krystallsystem asymmetrisch. Isomorph mit Dichlorparakresol. Die Krystalle sind prismatisch durch Vorherrschen von (100) $\infty P\infty$ und (010) $\infty \breve{P}\infty$ neben denen schmal erscheint $(1\bar{1}0)$ $\infty\,{}'P$. Endflächen nicht messbar.

	Brom-Verbindung (Grünling)	Chlor-Verbindung (Miers)
100 : 010	82° 58′	82° 36′
100 : $0\bar{1}0$	35° 21′	35° 2′.

Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_7H_6OBr_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	31.57	31.81	— pCt.
H	2.25	2.31	— »
Br	60.15	59.52	59.26 »

Dibrombenzoylparakresol, $C_6H_2(\overset{p}{C}H_3)(\overset{o}{Br})(O\overset{1}{C_7}H_5O)(\overset{o}{Br})$. Durch Behandeln des Dibromparakresols dargestellt. Krystallisirt aus Ligroin in schneeweissen, bei 91—91,5° C. schmelzenden, das Licht stark brechenden Nadeln. Die Analyse ergab:

	Berechn. f. $C_{14}H_{10}O_2Br_2$	Gefunden
C	45.28	45.06 pCt.
H	2.97	2.72 »

Wir führten ferner das Dibromparakresol in das entsprechende Anisol über und versuchten dies zu oxydiren. Allein die erhaltene

Verbindung wurde trotz aller angewandten Vorsicht unter Entwickelung von Bromdämpfen verbrannt.

III. Einwirkung von trocknem Jod auf wasserfreies Parakresolnatrium.

Die Einwirkung des Jods erfolgt genau unter denselben Bedingungen auf Parakresol, wie sie beim Phenol angegeben sind (diese Berichte XVI, 1897.) Zweckmässig ist es einen Ueberschuss (etwa 5—6 pCt. der theoretischen Menge) anzuwenden und dasselbe in grossen Portionen in die eben siedende Schwefelkohlenstoffsuspension einzutragen. Mit Wasserdampf gehen über 140 pCt. des Ausgangsmaterials an Oel und 13.3 pCt. an Krystallen über.

Monojodmethylparakresol, $C_6H_3(\overset{p}{C}H_3)(O\overset{1}{C}H_3)(\overset{o}{J})$. Da das durch Destillation mit Wasserdampf erhaltene Oel weder fest wurde in einer Kältemischung, noch sich farblos überdestilliren liess, selbst nicht unter vermindertem Druck, so wurde es vorerst durch Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure vom Parakresol möglichst befreit. Das Zurückbleibende wurde mit Wasser gewaschen in Aether gelöst und mit entwässertem Glaubersalz alsdann möglichst von Wasser befreit.

Das nach dem Abdestilliren des Aethers bleibende Oel (ein Gemenge von Monojod- mit sehr wenig Dijodparakresol) wurde mit etwas weniger als der für Monojodparakresol berechneten Menge Natronlauge in das Natriumsalz übergeführt und dieses in das entsprechende Anisol vermittelst Jodmethyl umgewandelt. Durch fraktionirte Destillation erhielten wir aus dem Anisol ein bei 237—238° C. kochendes Produkt.

Die Analyse desselben ergab:

	Ber. für C_8H_9OJ	Gefunden
C	38.70	38.09 pCt.
H	3.63	3.58 »

Monojodanissäure, $C_6H_3(\overset{p}{C}OOH)(O\overset{1}{C}OH_3)(\overset{o}{J})$. Die Oxydation des Anisols erfolgt unter theilweiser Zerstörung der Substanz. Die erhaltene Säure aus Eisessig umkrystallisirt, stellt etwas röthlich gefärbte, atlasglänzende Blättchen dar. Der Schmelzpunkt und sonstiges Verhalten stimmen genau mit der von Griess (Ann. 117, 54) aus Diazoamidoanissäure und Jodwasserstoff sowie von Peltzer (Ann. 146, 302) aus Anissäure und Jod nebst Jodsäure erhaltenen Verbindung überein. Die Substanz wird bei 234—235° C. flüssig.

Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_8H_7O_3J$	Gefunden
C	34.53	35.30 pCt.
H	2.52	3.11 »

Die durch Ueberdestilliren mit Wasserdampf erhaltenen Krystalle waren Dijodparakresol, $C_6H_2(\overset{o}{J})(\overset{1}{OH})(\overset{o}{J})(\overset{p}{CH_3})$. Zu weissen Krystalldrüsen vereinigte, in Ligroïn ziemlich schwer lösliche Täfelchen. Schmelzpunkt 61—61.5° C. Schwer in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Lässt sich bei Atmosphärendruck nicht unzersetzt destilliren.

Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_7H_6OJ_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	23.33	23.35	—	pCt.
H	1.66	1.03	—	»
J	70.56	69.75	70.24	»

Acetyldijodparakresol, $C_6H_2(\overset{p}{CH_3})(\overset{o}{J})(O\overset{1}{C_2H_3}O)(\overset{o}{J})$. Mit Acetylchlorid erhältlich. Weisse, tafelförmige Krystalle aus Ligroïn, bei 62—62.5° C. schmelzend.

Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_9H_8O_2J_2$	Gefunden
C	26.86	26.04 pCt.
H	1.99	1.65 »

Benzoyldijodparakresol, $C_6H_2(\overset{p}{CH_3})(\overset{o}{J})(O\overset{1}{C_7H_5}O)(\overset{o}{J})$. Aus Ligroïn umkrystallisirt wurde die Verbindung in weissen, stark glänzenden, säulenförmigen bei 129.5—130° C. schmelzenden Kryställchen erhalten.

Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_{14}H_{10}O_2J_2$	Gefunden
C	36.20	35.56 pCt.
H	2.15	2.15 »

Der Versuch das vorher methylirte Dijodparakresol in die entsprechende Anissäure überzuführen scheiterte, wie bei der entsprechenden Bromverbindung.

Aus den Darstellungsverhältnissen bei Einwirkung der drei Halogene ergiebt sich, dass Chlor in der Kälte, Brom bei mässigem Erwärmen, Jod bei Siedetemperatur des Schwefelkohlenstoffs die beste Ausbeute liefern. Das in allen drei Fällen erhaltene, in Natronlauge unlösliche Harz, ist wahrscheinlich ein Umwandlungsprodukt des ursprünglich nicht umgelagerten Theiles der Verbindung $C_6H_4CH_3OX$, (worin X = Cl, Br, J), welche bei Einwirkung des Halogens auf das trockene Natriumsalz zuerst entsteht. Je grösser die chemische Energie des reagirenden Halogens und je höher die Temperatur, um so bedeutender ist auch die Umlagerung und die Ausbeute an Halogenkresolen, welche auch von der mehr oder weniger concentrirten Form abhängt, in welcher man das Halogen anwendet.

Um die Stellung des Chlors im Monochlorparakresol zu bestimmen, behandelten wir dasselbe mit Phosphorpentachlorid und führten es auf diese Weise in ein Dichlortoluol über, welches mit Chromsäure oxydirt eine bei 200° C. schmelzende Säure lieferte, die in ihrem Verhalten mit der Ortho-dichlorbenzoësäure von Beilstein und Kuhlberg vollständig übereinstimmte.

Letztere Substanz schmilzt bei 201—202° C. Unserem Monochlorparakresol kommt demgemäss die schon im experimentellen Theil aufgeführte Constitutionsformel zu. Obgleich man mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen kann, dass die Stellung des Broms und Jods zum Hydroxyl in den Derivaten, welche dem Monochlorparakresol entsprechen, dieselbe wie die des Chlors in letzterem sein wird, obgleich bereits für das jodirte Phenol das nächst niedere Homologe des Monojodkresols die Orthostellung nachgewiesen wurde, haben wir dennoch eine Kalischmelze des nur sehr wenig Dijodparakresol enthaltenden Monojodparakresols aufgeführt.

Wir erhielten neben einem Oel, welches die Reaktionen des Homobrenzcatechins zeigte, Protocatechusäure $C_6H_3(\overset{p}{COOH})(\overset{1}{OH})(\overset{o}{OH})$, sofort an ihren so charakteristischen Reaktionen kenntlich.

Eine Analyse ergab:

	Ber. für $C_7H_6O_4$	Gefunden
C	54.55	54.80 pCt.
H	3.89	3.82 »

Was die Lage der Halogenatome in dem disubstituirten Parakresol anbetrifft, so liessen wir um diese zu bestimmen trocknes Brom auf wasserfreies Phenolnatrium einwirken in der Hoffnung zu dem Bayerschen Dibromphenol (Ann. d. Chem. 202, 138) zu gelangen, dessen Bromatome sich nach Annahme Bayer's beide in Orthostellung zum Phenolhydroxyl befinden sollen. Allein wir erhielten trotz Kühlung, Verdünnung des einzutragenden Broms mit Schwefelkohlenstoff und tüchtigem Schütteln neben Orthobromphenol (am Siedepunkt 194—195° C. erkannt) nur Tribomphenol. Dasselbe schmolz bei 91° C. Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_6H_3Br_3O$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	21.75	22.64	22.20
H	0.90	0.64	—

Die Bildung von Tribromphenol geht unter Entwicklung von Bromwasserstoffsäure vor sich. Da nun beim Parakresol unter gleichen Umständen kein Trisubstitutionsprodukt entsteht, so muss angenommen werden, dass das in Parastellung befindliche Methyl die Substituirung eines dritten Bromatoms an gleichem Orte verhindert. Die zwei andern

Bromatome aber werden dieselbe Lage wie beim Tribromphenol einnehmen, d. h. die Orthostellung zum Phenolhydroxyl innehaben. Da wir für alle drei nach analoger Reaktion erhaltenen Monohalogenkresole die Gleichheit der Stellung des Halogens zum Phenolhydrocyl nachgewiesen, so wird das Gleiche auch für die Dihalogenkresole gelten können. Die Zerstörung ihres Moleküls bei versuchter Oxydation, trotz vorheriger Methylirung des Phenolhydroxyls spricht sehr zu Gunsten dieser Annahme.

Zürich, Universitätslaboratorium, October 1884.

---

545. D. Mendelejew: Ueber das specifische Gewicht des Schwefelsäuremonohydrats.

[Aus dem Russischen übersetzt von L. Jawein.]

(Eingegangen am 31. October.)

Bineau fand (1848), ebenso wie Viele vor und nach ihm, für das specifische Gewicht der reinen, durch Eindampfen entstehenden Schwefelsäure die Zahl 1.842 bei $\frac{15^0}{4^0}$ (im leeren Raume), Marignac zeigte aber im Jahre 1853 (Ann. chim. phys. 39, 192), dass durch Eindampfen nicht alles Wasser aus der Schwefelsäure ausgeschieden werden kann und fand, nachdem er das Monohydrat mit Hülfe des Schwefelsäureanhydrides dargestellt hatte, für das specifische Gewicht von H_2SO_4 eine kleinere Zahl als früher, und zwar bei $\frac{15^0}{4^0} = 1.837$. Es war also augenscheinlich, dass das specifische Gewicht der H_2SO_4 durch den Zusatz einer geringen Menge von Wasser ebenso grösser wird, wie auch durch den Zusatz von Schwefelsäureanhydrid. Alle zu dieser Schlussfolgerung nöthigen Daten besassen schon Meissner und Gerlach (Spec. Gew. d. Salzlösungen 1859, 37). Aus der Nordhäuser Schwefelsäure erhielt Meissner durch Zufügen von Wasser eine Lösung von demselben specifischen Gewichte (1.841 bei $\frac{15^0}{4^0}$ im leeren Raume), wie auch aus der wässerigen Schwefelsäure, und zeigte, dass die Sättigungscapacität der beiden Säuren sich wie 107.6 : 100 verhält. Gerlach fand, dass dieses Verhältniss gleich 107.1 : 100 ist und zeigte, dass bei einem Gehalte von 97.22 pCt. H_2SO_4 die reine englische Schwefelsäure ein specifisches Ge-

wicht von 1.8418 bei $\frac{15^0}{4^0}$ (im leeren Raume) besitzt. Schon hieraus musste direkt geschlossen werden, dass dem Monohydrate H_2SO_4 von allen anderen ihm nahe stehenden Verbindungen von Schwefelsäureanhydrid mit Wasser das kleinste specifische Gewicht zukommt. Klar ausgesprochen wurde dieses jedoch zum ersten Male von F. Kohlrausch (Pogg. Ann. [1876], Bd. 159, 240 u. 243 und Pogg. Ann. Ergänzungsb. [1878] VIII, 675) und A. Schertel (Journ. f. pract. Chem. [1882], Bd. 26, 246). Aus der Gesammtheit der bekannten Untersuchungen konnte man ausserdem schliessen, dass die grösste Dichte 1.842 dem in Bezug auf seine Dissociation beständigsten Hydrate zukommt, das nach Marignac, Pfaundler und Anderen durch Eindampfen einer mehr wasserhaltigen Säure erhalten wird. Auf diese Weise erwies es sich, dass der auf den ersten Blick unbedeutende Unterschied zwischen den specifischen Gewichten 1.842 und 1.837 ein in chemischer Beziehung grosses Interesse bietet, da derselbe den Zusammenhang der Dissociation mit dem Volumen im flüssigen Zustande betrifft. Mit Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen den specifischen Gewichten von Lösungen und deren Chemismus in der letzten Zeit beschäftigt,[1]) hielt ich es daher für unumgänglich, durch neue Bestimmungen den Widerspruch zwischen den schon festgestellten Thatsachen und den Beobachtungen von Lunge und Naef (die Chemische Industrie 1883, 37) aufzuklären, da letztere für das specifische Gewicht von Schwefelsäuremonohydrat die Zahl 1.8384 bei $\frac{15^0}{4^0}$ (im leeren Raume) gefunden hatten, durch welche das Verhältniss der früheren Daten bedeutend abgeändert wurde. Meine Beobachtungen[2]) haben nun die Zahl 1.8371 (bei $\frac{15^0}{4^0}$ im leeren Raume) ergeben, (Journ. d. russ. phys. chem. Gesellsch. 1884, S. 455) d. h. sie haben gezeigt: 1. dass die von Lunge erhaltene Zahl um die Grösse (0.0013), welche den bei der Bestimmung des specifischen Gewichtes möglichen Fehler übersteigt, nicht richtig ist; und 2. dass die Angaben von Marignac (1.8372), F. Kohlrausch (1.8373)

---

[1]) Diese Untersuchung, in welcher ich alles faktische Material aus der mir zugänglichen Literatur über das specifische Gewicht von Lösungen im Zusammenhang bringen möchte, befindet sich bereits im Drucke für das in Moskau erscheinende russische Journal »Der Industrie-Bote« (Redakteur Kretschetow). Im 3. Kapitel dieser Abhandlung bespreche ich ausführlich die sich auf die Lösungen der Schwefelsäure in Wasser beziehenden Daten.

[2]) Fälschlicher Weise schreibt H. Lunge (diese Berichte XVII, 1749) die von mir erhaltene Zahl meinem Freunde W. Pawlow zu, der so freundlich war, die für meine Arbeit nöthige H_2SO_4 nach der Methode von Marignac und unter Befolgung meiner Anweisungen darzustellen.

und Schertel (1.8371)[1]) mit den meinigen in den Grenzen der möglichen Versuchsfehler (∓ 0.0002) übereinstimmen.

Wie lässt sich nun die von Lunge[2]) erhaltene Zahl erklären?

Die von ihm und Naef benutzten Methoden zur Darstellung und Analyse der Schwefelsäure erweckten durchaus keine Zweifel, da sie ja nicht weniger genau waren, als die von den anderen Beobachtern benutzten und mit den von Marignac angewandten übereinstimmten. Daher schrieb ich auch (l. c.), dass ein Zweifel an der Richtigkeit der Zahl von Lunge erstens infolge seines Widerspruches mit Marignac und zweitens wegen der von ihm zur Bestimmung des specifischen Gewichtes benutzten Methode auftauche.[3])

Die Gründe, die meinen Zweifel bedingten, führte ich damals nicht an. Doch jetzt, wo Lunge eine neue Abhandlung (diese Berichte XVII, 1749) hierüber veröffentlicht hat und die die Fehler in seinen Beobachtungen bedingenden Ursachen nicht bemerkend, sich bemüht, die

---

[1]) Schertel (l. c.) giebt bei $\frac{0^0}{0^0}$ = 1.8540. Aus seiner Abhandlung ist nicht zu ersehen, ob er seine Zahl in Bezug auf das Gewicht der Luft corrigirt habe. Wenn er, wie auch ich glaube, diese Correktion nicht angebracht hat, so erhält man nach dem Corrigiren bei $\frac{0^0}{4^0}$ = 1.8528 und bei $\frac{15^0}{4^0}$ = 1.8371. Nimmt man aber an, dass die Correktur schon von ihm selbst gemacht worden ist, so erhält man bei $\frac{0^0}{4^0}$ = 1.8538 und bei $\frac{15^0}{4^0}$ = 1.8381. Die Zahl 1.8378 bei $\frac{15^0}{4^0}$, welche Lunge (diese Berichte XVII, 1750) Schertel zuschreibt, ist augenscheinlich nicht richtig berechnet, ebenso wie die von ihm W. Kohlrausch zugeschriebene Zahl.

[2]) Die Abhandlung von Lunge und Naef enthält nämlich eine Angabe darüber, dass die Verantwortung für die Bestimmungen des specifischen Gewichtes Lunge allein auf sich nimmt. Ich verweise daher, da es sich weiterhin nur um das specifische Gewicht handelt, auf Lunge allein.

[3]) H. Lunge (diese Berichte XVII, 1749) hat mein Original (Journ. d. russ. phys. chem. Ges. 1884, 457) nicht richtig gelesen, wenn er dieses nicht bemerkt und der Ansicht ist, dass ich die von ihm allein übernommene Verantwortung für die Bestimmungen des specifischen Gewichtes als die zweite Ursache meines Zweifels hinstelle. Diese alleinige Verantwortung Lunge's erwähnte ich nur desswegen, weil ich an der Richtigkeit der von ihm erhaltenen Zahlen zweifelte. Der Theil der Arbeit, für welchen Lunge und Naef »verantwortlich« sind, erweckte in mir keine Zweifel, derjenige Theil dagegen, für welchen Lunge die Verantwortung für sich allein in Anspruch genommen hatte, schien mir sehr zweifelhaft zu sein und ich sagte daher, dass ich nicht an der Richtigkeit der Arbeit von Lunge und Naef, sondern nur an der von Lunge zweifle.

von mir in meiner Auseinandersetzung (jedoch nicht beim Beobachten) gemachten angeblichen Fehler zu zeigen, sehe ich mich leider dazu gezwungen, die Gründe herzuzählen, die mich veranlassten, meine Zweifel an der Richtigkeit der von Lunge erhaltenen Daten über das specifische Gewicht auszusprechen. Es sind dies folgende:

1) Lunge kühlte das Pyknometer bis auf 8^0—10^0 ab und liess es dann in der Luft sich allmählich bis zur normalen Temperatur von 15^0 erwärmen. Es ist klar, dass hierbei der sich unter der Thermometerkugel befindliche Theil der Flüssigkeit die niedrigere Temperatur behalten konnte, infolge dessen also auch ein grösseres specifisches Gewicht gefunden werden musste. 2) Lunge erwähnt nichts von der Correktion seines Thermometers, obgleich es bekannt ist, dass die gewöhnlichen Thermometer in den Pyknometern eine höhere Temperatur zeigen, als erforderlich ist, was nun gleichfalls theilweise das von Lunge erhaltene specifische Gewicht erklären kann. 3) Lunge hat weder eine Wanne von constanter Temperatur benutzt, noch auch geringe Steigerungen und Erniedrigungen der Temperatur derselben (wie es Regnault machte) hervorgerufen. Zur Erreichung genauer Bestimmungen dürfen aber diese Umstände bekanntlich nicht ausser Acht gelassen werden. 4) Bei dem langsam vor sich gehenden Erwärmen des Pyknometers von 8^0—10^0 bis auf 15^0 konnte durch die Schliffe desselben aus der Luft Feuchtigkeit absorbirt werden, während Lunge von keinen zur Verhütung dieser möglichen Fehlerquelle ergriffenen Maassregeln spricht, was gleichfalls zur Vergrösserung des specifischen Gewichts hätte beitragen können, da ja durch einen Zusatz von Wasser zu H_2SO_4 das specifische Gewicht zunimmt. 5) Lunge schätzt den grösstmöglichen Fehler seiner Bestimmungen auf ± 0.0001, während in seiner Abhandlung deutliche Angaben über grössere Fehlerquellen vorliegen. So z. B. giebt er für eine 98.66 procentige Lösung das specifische Gewicht 1.8409 und für eine 97.70 procentige — 1.8413; für eine dazwischen liegende Lösung von 98.39 pCt. H_2SO_4 1.8406 bei $\frac{15^0}{4^0}$. Hieraus folgt aber zweifelsohne, dass der Fehler nicht weniger als ± 0.0003 beträgt. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist derselbe sogar noch grösser. 6) Lunge wirft W. Kohlrausch die Unrichtigkeit der von letzterem für die Temperaturcorrektion des specifischen Gewichts von H_2SO_4 gegebenen Zahl 0.00057 vor (Wiedem., Ann. 1882, Bd. 17, p. 82) und sagt, dass dieselbe die Unrichtigkeit der Beobachtungen dieses Forschers zeige, da die richtige Zahl 0.001 betrage. Hier fällt Lunge augenscheinlich in den die Correktionen des specifischen Gewichtes betreffenden Fehler. Die Zahl von W. Kohlrausch ist eben so richtig, wie die von Lunge angenommene, doch hat die erstere, wie aus dem Originale zu ersehen, eine andere Bedeutung als letztere. Die Zahl 0.00057

muss mit 1.842 multiplicirt werden (was 0.00105 giebt), um die Correktion zu erhalten, von welcher Lunge spricht.

Es sind und bleiben also Gründe vorhanden, um an der Richtigkeit der von Lunge bestimmten, specifischen Gewichte zweifeln zu können. H. Lunge sucht jedoch, diese Seite der Frage umgehend, zu beweisen, dass in den von Marignac im Jahre 1853 und 1870 erhaltenen Daten (Arch. de scienc. Décembre) ein Widerspruch liege, indem er behauptet, dass letzterer zuerst die Zahl 1.8389[1]) und nachher 1.8372[2]) bei $\frac{15^0}{4^0}$ im leeren Raume angegeben habe.

Lunge bemerkt aber augenscheinlich nicht, dass seine Zahl 1.8384, obgleich sie freilich zwischen den beiden von ihm berechneten Zahlen von Marignac liegt, dennoch zu unmöglichen Folgerungen führt. In der That unterscheidet sich die von Marignac 1870 für das specifische Gewicht erhaltene Zahl um — 0.0012 von der Zahl von Lunge und es ist nicht anzunehmen, dass ein hinsichtlich der Genauigkeit seiner Beobachtungen so bekannter Forscher, wie Marignac, bei der Bestimmung des specifischen Gewichtes einen so groben Fehler gemacht habe, wie nicht nur aus dem Originale, sondern auch aus dem Briefe von Marignac zu ersehen ist, welchen Lunge anführt (p. 1751). Eine andere Annahme zur Erklärung des Widerspruchs der Zahlen von Lunge und Marignac (1870) lässt sich nicht aufstellen. Denn man kann in der That nicht voraussetzen, dass Marignac anstatt Schwefelsäure eine weniger als 94 pCt. Schwefelsäure enthaltende Säure gehabt habe, was aber aus den Zahlen von Lunge geschlossen werden müsste, wenn dieselben richtig wären, da keine einzige von den mehr als 94 pCt. Schwefelsäure enthaltenden Säuren nach der Abhandlung von Lunge ein geringeres, specifisches Gewicht als 1.8384 besitzt, während Marignac eine Säure vom specifischen Gewicht 1.8372 hatte. Auf diese Weise führt also die Hypothese von der Richtigkeit der von Lunge erhaltenen Zahlen unstreitig zu solchen Folgerungen, die nicht zugelassen werden können.

---

[1]) Lunge setzt voraus, dass Marignac an seinen 1853 erhaltenen Zahlen schon die Korrektion auf das Gewicht im leeren Raume angebracht habe. Doch selbst in diesem Falle ist Lunge's Berechnung nicht genau, weil die von Marignac ohne Korrektion auf das Abwägen in der Luft erhaltenen Daten die folgenden sein müssen: bei $\frac{0^0}{4^0}$ = 1.8538, bei $\frac{12^0}{4^0}$ = 1.8412 und bei $\frac{24^0}{4^0}$ = 1.8292, aus welchen man bei $\frac{15^0}{4^0}$ = 1.8382 und nicht 1.8389 erhält, wie Lunge berechnet (wenn nicht ein Druckfehler vorliegt).

[2]) Es muss bemerkt werden, dass in der ersten Abhandlung (die Chem. Industrie 1883) nur von den von Marignac im Jahre 1853 erhaltenen Daten die Rede ist, während von den im Jahre 1870 gewonnenen nichts erwähnt wird.

Das Wesen der Sache liegt hier eben darin, dass zwischen den von Marignac im Jahre 1853 und 1870 erhaltenen Zahlen kein anderer Unterschied vorhanden ist, als der, welcher innerhalb der möglichen Fehlergrenzen liegt. Die Angaben von 1853 (Ann. chim. phys. T. 39, p. 192) sind von Marignac in folgender Form angeführt: »Je trouve pour la densité de cet acide, rapportée à celle de l'eau prise à la même temperature que l'acide: à 0°... 1.854, 12°... 1.842, 24°... 1.834.« Es unterliegt keinem Zweifel, dass der Fehler dieser Bestimmungen nicht weniger als 0.0005 beträgt, ja sogar ∓ 0.001 erreicht, denn sonst würden wenigstens vier Decimalstellen angeführt worden sein. Ausserdem ist es ebenso zweifellos, dass in solchen Fällen, wie hier, eine Correktion der Wägungen in der Luft nicht angebracht wird und Marignac spricht auch darüber nicht. Wenn jedoch zum Vergleichen an den Zahlen von Marignac zwei Correktionen angebracht werden, d. h. wenn das specifische Gewicht in Beziehung auf Wasser bei 4° und auf den leeren Raum gebracht wird, so erhält man folgende specifischen Gewichte: bei 0° = 1.8528, bei 12° = 1.8402, bei 24° = 1.8282. Und die Marignac'schen Angaben von 1870 sind dann: bei 0° = 1.8529, bei 12° = 1.8404 und bei 24° = 1.8281. Der Unterschied zwischen den Zahlen von 1853 und 1870 übersteigt folglich nicht ∓ 0.0002, d. h. die Grösse der unvermeidlichen Versuchsfehler, die Marignac selbst anerkennt (Archive 1870, Déc.).

Folglich muss das specifische Gewicht des Schwefelsäuremonohydrats bei $\frac{15^0}{4^0}$ im leeren Raume nahe der Zahl 1.8371 angenommen werden, wie die Versuche von Marignac, F. Kohlrausch, mir und anderen gezeigt haben, während die von Lunge erhaltene Zahl 1.8384 für fehlerhaft gehalten werden muss, weil der Unterschied derselben (= 0.0013) von der richtigen Zahl mehrere mal die Grösse (von ∓ 0.0002) übersteigt, bis zu welcher die Genauigkeit nicht nur getrieben werden kann, sondern welche bei Bestimmungen des specifischen Gewichts von Flüssigkeiten bei gewöhnlicher Temperatur auch gewöhnlich erreicht wird.

St. Petersburg. Universität.

546. H. von Pechmann: Ueber die Acetondicarbonsäure.

[Vorl. Mitth. aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München].

(Eingegangen am 31. October.)

Aepfelsäure wird durch vorsichtiges Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure *unter Abspaltung von Ameisensäure in den Halbaldehyd* der Malonsäure verwandelt, welcher bis jetzt nicht gefasst werden konnte, weil er sich unter den Bedingungen seiner Entstehung sogleich zu Cumalinsäure condensirt [1]).

Unterwirft man Citronensäure einer ähnlichen Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure, so erleidet sie eine analoge Zersetzung im Sinne der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_3 . CO_2H \\ \vdots \\ C(OH) . CO_2H \\ \vdots \\ CH_2 . CO_2H \end{array} = CH_2O_2 + \begin{array}{l} CH_2 \cdots CO_2H \\ \vdots \\ CO \\ \vdots \\ CH_2 \cdots CO_2H \end{array},$$

und es gelingt mit Leichtigkeit, das neben Ameisensäure auftretende Spaltungsprodukt $C_5H_6O_5$, welches als die normale Dicarbonsäure des *Acetons aufgefasst werden muss, zu isoliren. Auf die intermediäre* Entstehung dieser Verbindung, für welche der Name Acetondicarbonsäure vorgeschlagen wird, bei der Synthese von in der Seitenkette methylirten Cumarinen aus Phenolen und Citronensäure habe ich schon früher [2]) ausführlich hingewiesen.

Die bei der Bildung der Acetondicarbonsäure aus Citronensäure stattfindende Reaktion verläuft in umgekehrtem Sinne wie die Anlagerung von Cyanwasserstoff an Aldehyde und Ketone und wird sich wahrscheinlich bei allen α-Oxysäuren ausführen lassen, deren Spaltungsprodukte unter den Bedingungen ihrer Entstehung beständig sind. Bei der Milchsäure ist diese Spaltung schon früher von Erlenmeyer ausgeführt worden.

Ueber die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Citronensäure liegen bereits ältere Angaben von Dumas, Robiquet und Ekman vor, später beschäftigten sich Wilde [3]) und Vangel [4]) mit demselben Gegenstand. Die genannten Beobachter stellten indessen nur die Endprodukte der Reaktion, nämlich Kohlenoxyd, Kohlensäure und Aceton, resp. deren Reaktionsprodukte mit Schwefelsäure, fest, das Auftreten der Acetondicarbonsäure war dagegen immer übersehen worden. *Erwärmt man getrocknete Citronensäure im Wasserbade mit*

[1]) Diese Berichte XVII, 936.
[2]) Diese Berichte XVII, 931.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 127, 170.
[4]) Diese Berichte XIII, 357.

concentrirter Schwefelsäure, bis neben dem unter lebhaftem Schäumen entweichenden Kohlenoxyd sich Kohlensäure bemerklich macht, so erstarrt die abgekühlte Reaktionsflüssigkeit nach dem Vermischen mit Wasser zu einem Brei farbloser Nadeln von Acetondicarbonsäure. Die grössere Menge derselben kann der Mutterlauge mit Aether entzogen werden. Durch die Analyse der aus Essigäther umkrystallisirten Substanz wurde ihre Zusammensetzung festgestellt:

	Ber. für $C_5H_6O_5$	Gefunden	
C	41.1	41.3	41.2 pCt.
H	4.1	4.32	4.2 »

Die Eigenschaften der neuen Verbindung bestätigen, dass thatsächlich die Dicarbonsäure des Acetons vorliegt. Als Abkömmling des Acetons verbindet sie sich mit Phenylhydrazin. Beim Erhitzen für sich zerfällt sie bei einer etwas unter ihrem Schmelzpunkt liegenden Temperatur in Kohlensäure und Aceton und entspricht in diesem Verhalten vollständig der Monocarbonsäure des Acetons, der Acetessigsäure. Der Schmelzpunkt, der aus dem angeführten Grunde nicht scharf bestimmt werden konnte, scheint bei 130° zu liegen. Dieselbe Spaltung erleidet die Säure beim Erwärmen mit Säuren und Alkalien oder beim Kochen ihrer wässerigen Lösung. Mit Eisenchlorid giebt sie die auch für Acetessigsäure charakteristische violette Farbenreaktion.

Die Aether der Acetondicarbonsäure sind flüssig, und es lassen sich mit denselben voraussichtlich ähnliche Umwandlungen wie mit Acetessigäther und Malonsäureäther vornehmen. Zur Feststellung dieser Reaktionsfähigkeit beabsichtige ich zuerst die Einwirkung von Jodalkylen zu studiren.

Durch diese kurze Mittheilung möchte ich mir auf einige Zeit das Recht zur ausführlichen Bearbeitung der Acetondicarbonsäure vorbehalten.

München, den 30. October 1884.

547. C. Schotten: Ueber die Oxydation des Piperidins.

[Aus der chemischen Abtheilung des physiologischen Instituts zu Berlin.]

(Eingegangen am 30. October.)

Vor einiger Zeit [1]) habe ich mitgetheilt, dass ich sowohl das Piperidin als das homologe Coniin, nachdem ich die Basen mittels Chlorkohlensäureesters in die Urethane verwandelt hatte, zu gesättigten Amido- oder Imidosäuren oxydirt habe, welche beide ein Atom Kohlenstoff weniger enthalten, als die zugehörigen Basen. Wenn man nach den neuesten Untersuchungen das Piperidin und das Coniin als substituirte Pyridine auffasst, so kann die erwähnte Oxydation, in welcher vollkommen gesättigte, mithin kettenförmig angeordnete Säuren entstanden sind, nur unter Zerreissung des Pyridinringes erfolgt sein. Es erschien mir der Mühe werth, diese Reaktion weiter zu verfolgen und namentlich auch die Wirkung eines anderen Oxydationsmittels, als der damals angewendeten Salpetersäure, zu studiren. Als ich nun das Kaliumpermanganat auf das Urethan des Piperidins wirken liess, erhielt ich eine Säure, welche mit der früher beschriebenen Aehnlichkeit hatte, und auch aus der Acetylverbindung des Piperidins wurde unter der Einwirkung desselben Oxydationsmittels eine Säure erhalten. Beide Säuren waren indessen in Wasser nicht allzu schwer löslich und dadurch war ihre Trennung von nebenher entstandenen fetten Säuren erschwert. Ich wählte also zur Oxydation ein Derivat des Piperidins, von welchem ich voraussetzen durfte, dass es eine in Wasser fast unlösliche Säure liefern würde, das Benzoylpiperidin. Dieses hat denn auch bei der Oxydation eine leicht rein darzustellende Säure geliefert und zwar ist diese Säure das Benzoylderivat einer Imido- oder Amidosäure mit fünf Atomen Kohlenstoff. Die Oxydation ist wieder unter Trennung des Pyridinringes erfolgt; es ist eine vollkommen gesättigte Säure entstanden, die aber in diesem Falle nicht vier, sondern noch sämmtliche fünf Kohlenstoffatome des Piperidins enthält. Die Trennung des Ringes erfolgt also lediglich unter Einschiebung von zwei Atomen Sauerstoff, ohne Verlust von Wasserstoff oder Kohlenstoff.

Eine nur in gewissem Sinne analoge Trennung des Ringes erfolgt nach den Untersuchungen von A. W. Hofmann [2]) bei der Destillation des Trimethylpiperylammoniumoxydhydrats. Dasselbe zerfällt in Wasser, Trimethylamin und den ebenfalls kettenförmig angeordnet zu denkenden Kohlenwasserstoff Piperylen. Ladenburg [3]) nimmt diese

---

[1]) Diese Berichte XV, 1947 und XVI, 643.

[2]) Diese Berichte XIV, 659.

[3]) Diese Berichte XVI, 2057.

Trennung ohne zwingenden Grund schon bei der Bildung des Dimethylpiperidins an, nimmt aber mit Recht in den in Rede stehenden Piperidinderivaten nicht, wie es Hofmann früher gethan, eine Substitution im Radikal Piperyl an, sondern eine Verbindung der Methylgruppen mit dem Stickstoff. Er hätte hinzufügen dürfen, dass schon zwei Jahre vorher Michael [1]) dieselbe Ansicht ausgesprochen hat und dass auch ich [2]), wie aus der Schreibweise der betreffenden Verbindungen hervorgeht, das von mir dargestellte Methylamyl- und Methylbenzylpiperidin nicht als Substitutionen im Radikal Piperyl auffasse.

Benzoyl-Homopiperidinsäure, $C_5H_{10}O_2N.CO.C_6H_5$.

Das zur Darstellung der Säure dienende Benzoylpiperidin wurde aus Piperidin und Benzoylchlorid in Gegenwart der der entstehenden Menge Salzsäure äquivalenten Menge Natronlauge bereitet und in der Weise gereinigt, dass das ätherische Extrakt des Reaktionsproduktes successive mit Lauge und mit verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt wurde, um von Benzoësäure und von Piperidin befreit zu werden. Es bildet ein dickflüssiges, specifisch schweres Liquidum, welches bei gewöhnlicher Temperatur nicht erstarrt [3]). Dieses Benzoylpiperidin wurde in Quantitäten von zehn bis zwanzig Gramm in Wasser suspendirt und unter Erwärmen und Umschütteln mit einer Lösung von ungefähr dem gleichen Gewicht Kaliumpermanganat versetzt. Aus der farblos gewordenen und filtrirten Lösung schied verdünnte Schwefelsäure nach dem Erkalten die neue Säure in öligen Tropfen ab, die aber schon nach wenigen Minuten krystallinisch erstarrten. Die in Lösung gebliebene Menge wurde durch Essigester extrahirt. Zur weiteren Reinigung, namentlich um von etwa entstandener Benzoësäure getrennt zu werden, wurde die Säure mit absolutem Aether ausgekocht, in welchem sie sich nur spärlich löst, und darauf aus Essigester oder einem Gemisch des letzteren mit Aether umkrystallisirt. Aus concentrirten Lösungen fällt sie beim Erkalten in Nadeln, aus verdünnten in zuweilen zolllangen, glänzenden Prismen. Auch aus heissem Wasser kann man sie in grossen Krystallen erhalten; jedoch erleidet sie bei längerem Kochen eine theilweise Zersetzung. Sie schmilzt im Capillarrohr bei 94° zu einer wasserhellen Flüssigkeit und verflüchtigt sich bei höherem Erhitzen ohne Rückstand. Bei der Elementaranalyse lieferte die im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz die folgenden Zahlen:

---

[1]) Diese Berichte XIV, 2105.

[2]) Diese Berichte XV, 421.

[3]) Nach Cahours krystallisirt es in Prismen. Ann. Chim. Phys. [3], XXXVIII, 76.

	Ber. für $C_{12}H_{15}NO_3$		Gefunden							
C_{12}	144	65.16	66.03	65.58	66.14	66.06	—	—	—	pCt.
H_{15}	15	6.79	7.20	6.96	6.97	7.09	—	—	—	»
N	14	6.23	—	—	—	—	6.60	6.49	6.31	»
O_3	48	21.72	—	—	—	—	—	—	—	»
	221	100.00.								

Die gefundenen Kohlenstoffprocente sind durchweg etwas zu hoch, obwohl zu den Analysen immer genau bei 94° schmelzende Proben genommen wurden, sodass ich eine Beimengung von Benzoësäure für ausgeschlossen hielt. — Die neue Säure löst sich leicht in verdünntem Ammoniak und kohlensaurem Natron. Aus der neutralen Lösung der Salze der Alkalien oder alkalischen Erden werden durch die Lösungen der schweren Metalle in Wasser fast unlösliche Niederschläge gefällt. Es ist oben schon erwähnt, dass die Säure bei längerem Kochen mit Wasser Zersetzung erleidet. Diese Zersetzung erfolgt noch rascher beim Kochen mit Mineralsäuren. Erhitzt man die Säure im zugeschmolzenen Rohr mit concentrirter Salzsäure auf 100 oder 110°, so zerfällt sie vollständig in Benzoësäure und eine stickstoffhaltige Säure, welche letztere an Salzsäure gebunden ist.

Homopiperidinsäure-Chlorhydrat, $C_5H_{11}O_2N.HCl$.

Zur Reindarstellung des Chlorhydrats verdünnt man den Röhreninhalt mit Wasser, filtrirt von der abgeschiedenen Benzoësäure ab und entfernt die letzten Reste derselben durch Ausschütteln mit Aether. Aus der durch Verdampfen stark eingeengten Lösung scheidet sich dann das Chlorhydrat in derben rhombischen Tafeln oder Prismen ab. Die abgepressten und über Kali im Vacuum getrockneten Krystalle haben nach der Analyse die folgende Zusammensetzung:

	Ber. für $C_5H_{12}O_2NCl$		Gefunden I.	II.	III.	
C_5	60	39.09	39.38	—	—	pCt.
H_{12}	12	7.82	8.18	—	—	»
O_2	32	9.12	—	—	—	»
N	14	20.85	—	—	—	»
Cl	35.5	23.12	—	22.84	22.74	»
	135.5	100.00				

Die Krystalle sind hygroskopisch, sehr leicht löslich in Wasser und auch in Alkohol. Sie sind doppelbrechend, eine Lösung derselben dreht aber die Ebene des polarisirten Lichtes nicht. Die neue Säure ist ebensowenig giftig, wie die früher beschriebene mit vier Kohlenstoffatomen. — Mit Platinchlorid vereinigt sich das Chlorhydrat zu einem in langen, rhombischen Tafeln krystallisirenden, aber in Wasser leicht

löslichen Doppelsalz. Dasselbe fällt daher auch aus einer concentrirten Lösung erst nach mehrstündigem Stehen. In Alkohol ist es weniger löslich. Die Analyse der mit Alkohol und Aether gewaschenen und bei 105° bis zum constanten Gewichte getrockneten Krystalle lieferte das folgende Ergebniss:

	Berechnet für $[C_5H_{11}O_2N.HCl]_2PtCl_4$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C_{10}	120	18.58	18.62	—	pCt.
H_{24}	24	3.72	3.82	—	»
O_4	64	9.91	—	—	»
N_2	28	4.33	—	—	»
Pt	197	30.49	—	30.36	»
Cl_6	213	32.97	—	—	»
	646	100.00			

Ich habe die mittels Permanganats aus dem Piperidin gewonnene Säure Homopiperidinsäure genannt, weil sie ein Kohlenstoffatom und zwei Wasserstoffatome mehr enthält, als die früher (loc. cit.) beschriebene Piperidinsäure. Dass die neue Verbindung eine wirkliche Säure ist und nicht etwa ein zweifach hydroxylirtes Piperidin, glaube ich daraus schliessen zu dürfen, dass sich das Benzoylderivat in verdünntem Ammoniak und in Natriumcarbonat löst, dass es die Kohlensäure aus kohlensaurem Kalk austreibt und aus einer Lösung in Alkali auch durch anhaltendes Einleiten von Kohlensäure nicht wieder gefällt wird. Was die Constitution der beiden Piperidinsäuren betrifft, so möchte ich dieselben eher für Imido-, als für Amidoverbindungen halten; denn bei der Destillation ihrer Kalk- oder Barytsalze liefern sie keine primären Basen. Die bei der Destillation entstehenden Basen geben mit Chloroform nicht die Isonitrilreaktion, sie besitzen auch nicht den Geruch der primären Basen der aliphatischen Reihe, sondern einen dem des Collidins ähnlichen Geruch. Sind die Säuren aber wirklich Imidosäuren, so folgt daraus, dass die Trennung des Pyridin- oder Piperidinringes bei der Oxydation nicht an dem Stickstoffatom, sondern zwischen zwei Kohlenstoffatomen erfolgt ist.

Ich beabsichtige die Untersuchung dieser Oxydationsprodukte fortzusetzen und hoffe, demnächst Weiteres darüber berichten zu können.

548. C. Schotten und J. Baum: Ein neues Oxydationsprodukt des Coniins.

[Aus der chemischen Abtheilung des physiologischen Instituts zu Berlin.]

(Eingegangen am 30. October.)

Während die nahe Beziehung, in welcher das Piperidin zum Pyridin steht, schon seit einer Reihe von Jahren bekannt ist, fällt der Nachweis der Verwandtschaft des dem Piperidin homologen Coniins mit dem Pyridin erst in die neueste Zeit. Das Piperidin ist unter der Einwirkung des Broms und der concentrirten Schwefelsäure zu Pyridin oxydirt worden; andererseits ist es Ladenburg[1]) gelungen, das letztere mittels Natriums zu Piperidin zu reduciren. Das Coniin ist weder durch Brom noch durch concentrirte Schwefelsäure in Pyridin oder ein Pyridinderivat verwandelt worden; dagegen hat A. W. Hofmann[2]) durch Destillation von salzsaurem Coniin mit Zinkstaub eine Conyrin benannte Base erhalten, welche durch Jodwasserstoff wieder zu Coniin reducirt werden kann, durch Kaliumpermanganat aber zu einer Pyridincarbonsäure, der Pikolinsäure, oxydirt wird. Hofmann fasst demnach das Coniin als Propylpiperidin auf, und zwar als sogenanntes Orthoderivat, da nach den Untersuchungen von Skraup und Cobenzl in der Pikolinsäure Stickstoffatom und Carboxylgruppe in der sogenannten Orthostellung zu einander stehen. Es darf ferner nicht unerwähnt bleiben, dass Ladenburg[3]) durch Reduktion von Isopropylpyridin eine Base erhalten hat, deren Eigenschaften mit Ausnahme des optischen Verhaltens mit denen des natürlichen Coniins nahe übereinstimmen.

Der Eine von uns hat sich vor zwei Jahren[4]) mit der Oxydation des Coniins beschäftigt und es ist ihm damals gelungen, aus dem Coniin eine gesättigte, stickstoffhaltige Säure von der Formel $C_9H_{15}O_2N$ herzustellen, welche, da ihre Constitution noch unbekannt ist, den Namen Coniinsäure erhalten hat[5]).

Da diese Säure so viel Wasserstoffatome enthält, als eine Säure mit sieben Kohlenstoffatomen überhaupt enthalten kann, so wurde damals der Schluss gezogen, die Oxydation wäre — bei Auffassung des Coniins als eines Pyridinderivates — in einer wasserstoffarmen Atomgruppe erfolgt und das Coniin könne demnach kein Propylpiperidin sein, sondern müsse an den Pyridinkern angefügt eine oder mehrere Methylgruppen enthalten. Dieser Schluss beruht auf einem Irrthum.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 513.
[2]) Diese Berichte XVII, 825.
[3]) Diese Berichte XVII, 1676.
[4]) Diese Berichte XV, 1947.
[5]) Diese Berichte XVI, 643.

Das Coniin kann zu einer so wasserstoffreichen Säure, wie es die oben genannte Säure ist, überhaupt nur unter Trennung des hypothetischen Pyridinringes oxydirt werden, gleichgiltig, welche Atomgruppen an den Ring angefügt sind. Die Oxydation giebt über die Anordnung dieser Gruppen direkt keinen Aufschluss und steht mit der Auffassung des Coniins als Propylpiperidin durchaus nicht im Widerspruch.

Die Oxydation des Coniins ist damals nicht mit der freien Base ausgeführt worden, sondern mit einem vollkommen neutralen Derivat derselben, dem Conylurethan. Als Oxydationsmittel diente die concentrirte Salpetersäure.

Da eine genaue Untersuchung der Coniinsäure Aufschlüsse über die Constitution des Coniins zu geben verspricht, haben wir dieselbe gemeinschaftlich in Angriff genommen, haben dann aber auch nach den günstigen Resultaten, welche der Eine von uns bei der Oxydation des Piperidins erhalten und in der vorhergehenden Abhandlung beschrieben hat, das Kaliumpermanganat als Oxydationsmittel und das Coniin in der Form seines Benzoylderivats angewendet. Es hat sich gezeigt, dass das Permanganat auf das Benzoylconiin in derselben Weise einwirkt, wie auf das Benzoylpiperidin. Auch aus dem Coniin entsteht eine Säure, die noch sämmtliche Kohlenstoffatome der angewendeten Base enthält. Das Permanganat wirkt also auf die Derivate des Coniins wie des Piperidins in anderer Weise ein, als die concentrirte Salpetersäure.

Benzoylhomoconiinsäure, $C_8H_{16}O_2N.CO.C_6H_5$.

Das zur Darstellung der Säure dienende Benzoylconiin wurde in der Weise bereitet, dass Benzoylchlorid tropfenweise und unter Abkühlung zu der äquivalenten Menge Coniin hinzugefügt wurde, welch letzterem die zur Bindung der entstehenden Salzsäure nöthige Menge Natronlauge beigemengt war. Die Verhältnisse sind der Art, dass man auf 20 g Coniin etwa 11 g Natronhydrat, in ebenso viel Wasser gelöst, und 25—30 g Benzoylchlorid braucht. Nach Beendigung der Reaktion wurde kurze Zeit mit Wasser erwärmt, um nicht angegriffenes Benzoylchlorid zu zersetzen, nach dem Erkalten mit Aether extrahirt und die ätherische Lösung successive mit Natronlauge und verdünnter Schwefelsäure wiederholt durchgeschüttelt. Auf diese Weise von jeder Spur Benzoësäure und Coniin befreit, bleibt das Benzoylconiin nach Verdunsten des Aethers als dickes, specifisch schweres Oel zurück, welches bei gewöhnlicher Temperatur auch nach Monate langem Stehen nicht erstarrt.

Behufs der Oxydation wurde das Benzoylconiin in einem geräumigen Kolben in Wasser suspendirt und unter Erwärmen auf dem

Wasserbad und fleissigem Umschütteln allmählich mit einer Lösung von etwas weniger als dem, dem Gewicht des Benzoylconiins gleichen Gewicht Kaliumpermanganat versetzt. Nachdem alles Permanganat verbraucht war, wurde vom Braunstein abfiltrirt und das neutrale oder alkalisch gemachte Filtrat wiederholt mit Aether extrahirt, welcher nicht angegriffenes Benzoylconiin fortnehmen sollte. Aus der durch Erwärmen von Aether befreiten und wieder erkalteten wässrigen Lösung schied verdünnte Schwefelsäure den grössten Theil der neuentstandenen Säure in Form von Oeltröpfchen ab, die sehr bald krystallinisch erstarrten; ein kleinerer Theil liess sich durch Essigester aus der sauren Lösung extrahiren. Um die Säure vollkommen rein zu erhalten, hat man nur nöthig, dieselbe mit absolutem Aether auszukochen und dann aus Essigester oder aus Wasser umzukrystallisiren. In absolutem Aether ist sie sehr wenig löslich und ist daher durch Aether leicht von etwa beigemengter Benzoësäure zu befreien. In Essigester, zumal in heissem, löst sie sich ziemlich reichlich; noch leichter in Alkohol. In kaltem Wasser ist sie nahezu unlöslich und auch von kochendem werden nur sehr kleine Mengen gelöst. Sie fällt aus Essigester je nach der Concentration der Lösung in Prismen oder Nadeln, aus Wasser in langen, starken Nadeln. Durch lange fortgesetztes Kochen mit Wasser werden geringe Mengen von Benzoësäure abgespalten. Die Säure löst sich leicht in verdünntem Ammoniak und Natriumcarbonat und wird aus dieser Lösung auf Zusatz von Mineralsäuren wieder gefällt. Im Capillarrohr erhitzt schmilzt sie bei 142 bis 143° zu einer wasserhellen Flüssigkeit, die schon bei 135° wieder erstarrt. Bei stärkerem Erhitzen verflüchtigen sich die Krystalle ohne Abscheidung von Kohle.

Die Analyse der bei 105° getrockneten Substanz ergab die folgenden Werthe.

Ber. für $C_{15}H_{21}NO_3$			Gefunden				
C_{15}	180	68.44	68.51	68.79	—	—	pCt.
H_{21}	21	7.98	8.21	8.34	—	—	»
N	14	5.33	—	—	5.55	5.63	»
O_3	48	18.25	—	—	—	—	»
	263	100.00.					

Mit den Oxyden der schweren Metalle vereinigt sich die Säure zu in Wasser fast unlöslichen Salzen. Das Silbersalz wurde in der Weise dargestellt, dass die Säure mit reinem Calciumcarbonat und Wasser einige Zeit erwärmt und die filtrirte Lösung durch Silbernitrat gefällt wurde. Das Silbersalz fällt dabei als weisser amorpher Niederschlag. Das bei 105° bis zum constanten Gewicht getrocknete Salz ergab bei der Analyse die von der Theorie geforderten Zahlen.

Ber. für $C_{15}H_{20}AgNO_3$			Gefunden		
C_{15}	180	46.64	48.56	—	pCt.
H_{20}	20	5.40	5.57	—	»
Ag	108	29.19	—	29.58	»
N	14	3.78	—	—	»
O	48	12.99	—	—	»
	370	100.00.			

Im zugeschmolzenen Rohr mit Salzsäure auf etwa 100° erhitzt, zerfällt die Benzoyl-Homoconiinsäure in Benzoësäure und eine stickstoffhaltige Säure. Ueber die Natur dieses stickstoffhaltigen Spaltungsproduktes gedenken wir demnächst weitere Mittheilungen machen zu können.

An dieser Stelle möchten wir nur noch darauf hinweisen, dass die Beständigkeit der Propylgruppe im Coniin Oxydationsmitteln gegenüber vielleicht dafür spricht, dass hier nicht die normale, sondern die Isopropylgruppe vorliegt. Die Propylgruppe des Coniins ist weder bei der Behandlung mit Salpetersäure, noch der mit Kaliumpermanganat angegriffen worden. Währenddem wird beispielsweise die normale Propylgruppe in vielen aromatischen Verbindungen durch Salpetersäure, durch Permanganat und im Thierkörper zu Carboxyl oxydirt; dagegen widersteht die Cuminsäure, d. i. Isopropylbenzoësäure, der Oxydation im Thierkörper[1]) und wird durch Permanganat nicht in Phtalsäure, sondern nur in eine Oxypropylbenzoësäure verwandelt[2]), und das Phenol des Isocymols liefert beim Schmelzen mit Kali Oxycuminsäure neben nur wenig Oxyphtalsäure.[1]) Während ferner Normalpropylbenzol im Thierkörper glatt in Benzoësäure übergeht, wird das isomere Isopropylbenzol ohne jede Bildung von Benzoësäure oder einer andern Säure zu einem Propylphenol oxydirt.[3])

---

[1]) Jacobsen, diese Berichte XII, 432 und 1512.
[2]) R. Meyer, diese Berichte XI, 1283.
[3]) Nencki und Giacosa, diese Berichte XIII, 2001.

Berichtigungen:

Jahrg. XVII, No. 14, S. 2270, Z. 15 v. o. lies: »C 64.86 pCt.« statt »C 64.68 pCt.«

» » » 14, » 2283, » 10 v. o. lies: » $C\begin{cases} S \\ S\cdots CH_2\cdots CO \\ NH \end{cases}$ « statt

» $C\begin{cases} S \\ SH\cdots CH_2\cdots CO \\ NH_2 \end{cases}$ «.

Nächste Sitzung: Montag, 10. November 1884, Abends 7½ Uhr, im Grossen Hörsaale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 35.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr. 45/46.

Sitzung vom 10. November 1884.

Vorsitzender: Hr. H. Landolt, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende begrüsst das in der Sitzung anwesende auswärtige Mitglied Herrn Professor Dr. Engler aus Karlsruhe.

Herr Ferd. Tiemann verliest das weiter unten abgedruckte Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 9. November 1884.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Dr. W. H. Kent, New York;
Klas Sondén, Eskilstuna;
Friedrich Stolz, Jacob Kranzfeld, } München;
Dr. W. Dieterle, Dr. E. A. Kehrér, Dr. Fr. Schwalb, } Stuttgart;
Emile Fourneaux, Holleschowitz;
Rachel Bloyd, Louisville;
E. F. Blank, Rüschlikon bei Zürich;
Jacob Ginsburg, Bern;
Dr. A. Waldmann, Freiburg in Schlesien;
Clemens Gehrenbeck, Heidelberg;
Charles Samuel Bedford, Leeds;
Ch. Heinzerling, Berlin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

J. P. Ryder, 25 Saratoga, St. Boston Mass., U. S. A.
J. O. Kendall, C. V. N. Smith, } College Hill, Mass., U. S. A.
} (durch Ferd. Tiemann und Arthur Michael);

Prof. Dr. P. Ehrlich, Kronprinzen-Ufer 4, Berlin (durch L. Brieger und S. Gabriel);

Otto Goll, stud. chem., Birmansgasse 42, Basel (durch R. Nietzki und F. Krafft);

Ludwig Biach, Reichenberg (durch F. Berger und M. Hönig);

Dr. H. A. Landwehr, Dr. H. Thierfelder, } Assistenten am phys. Inst., Strassburg i./E. } (durch F. Hoppe-Seyler und A. Kossel);

Leopold Maschke, stud. phil., Gipsstr. 1, I (durch S. Gabriel und B. Kühn).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

144. Rivista di chimica medica e farmaceutica u. s. w. Vol. II, fasc. 9 u. 10. Milano.

402. Comité international. Travaux et mémoires du Bureau international des poids et mesures. Tome III. Paris 1884.

492. Pizzighelli, G. Die Actinometrie oder die Photometrie der chemisch-wirksamen Strahlen. Wien und Leipzig 1884.

1694. Weiske, H. und B. Schulze. Versuche über das Verhalten verschiedener Amidkörper im Organismus.

1695. Allihn, F. Gaswaschflasche mit doppelt wirkender Vorrichtung.

1696. Schulze, B. Ueber die Veränderungen der stickstoffhaltigen Futterbestandtheile beim Einsäuern von Vegetabilien.

1697. Czyrniański, Emil. Theoryia chemiczno-fizyczna. Krakowie 1884.

1698. Arrhenius, Svante. Recherches sur la conductibilité galvanique des électrolytes. I. Stockholm 1884.

1699. Reychler, A. Les dérivés ammoniacaux des sels d'argent Thèse etc. Berlin, Bruxelles 1884.

1700. Richardson, Clifford. An investigation of the composition of American wheat and corn. Washington 1884.

1701. American institute of mining engineers. (Sep.-Abdr.)

149. Neue Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie, hrgbn. von C. Scheibler. Bd. I—XII (1878—1884). Berlin. (Von Hrn. Prof. Scheibler.)

Der Vorsitzende: H. Landolt.

Der Schriftführer: A. Pinner.

Protocoll der Vorstands-Sitzung

vom 9. November 1884.

Anwesend die Herren: A. W. Hofmann, A. Bannow, S. Gabriel, A. Geyger, J. F. Holtz, G. Kraemer, H. Landolt, C. Liebermann, C. A. Martius, A. Pinner, E. Salkowski, C. Scheibler, Eug. Sell, Ferd. Tiemann und H. Wichelhaus.

1. Es wird beschlossen, im Jahre 1885 ebenso wie im Vorjahre 3400 Exemplare der »*Berichte*« drucken zu lassen.

2. Die Sitzungen der Gesellschaft im Jahre 1885 werden festgestellt. Die erste Sitzung im neuen Jahre soll am 12. Januar 1885 stattfinden.

3. Das Bureau wird beauftragt, der Verlagshandlung Macmillan & Co. in London den Dank des Vorstandes für die Liberalität auszudrücken, mit welcher sie das in der Zeitschrift »*Nature*« erschienene schöne Portrait Dumas' in der für die »*Berichte*« erforderlichen Anzahl von Exemplaren der Gesellschaft kostenfrei zur Verfügung gestellt hat.

4. Die Publications-Commission wird beauftragt, Vorbereitungen für ein möglichst frühzeitiges Erscheinen des Generalregisters über die Jahrgänge XI—XX der »*Berichte*« zu treffen.

5. Es wird beschlossen, die »*Berichte*« gegen das Journal der englischen »*Society of Chemical Industry*« auszutauschen.

6. Hr. C. A. Martius, welcher Vorschläge zur Beschaffung eines neuen Sitzungssaales der Gesellschaft gemacht hat, wird beauftragt, diese Angelegenheit im Namen des Vorstandes weiter zu verfolgen.

Der Vorsitzende: A. W. Hofmann. Der Schriftführer: Ferd. Tiemann.

Mittheilungen.

549. C. Schall: Die Anziehung gleichartiger Moleküle und das Gravitationsgesetz Newton's.

(Eingegangen am 18. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Verlauf meiner Untersuchung über die Verdampfungszeiten der Flüssigkeiten und ihrer Beziehung zu deren Verdampfungswärmen und Molekulargewichten hatte ich in der Interpretation meiner Versuche auch die Adhäsion und Cohäsion zu berücksichtigen, deren eigentliches Wesen und Beziehungen zu einander trotz vieler und ausgezeichneter Arbeiten noch immer nicht völlig aufgeklärt sind. Die Chemie, die sich speciell mit den zwischen gleichartigen und ungleichartigen Molekülen waltenden Anziehungskräften zu beschäftigen hat, darf

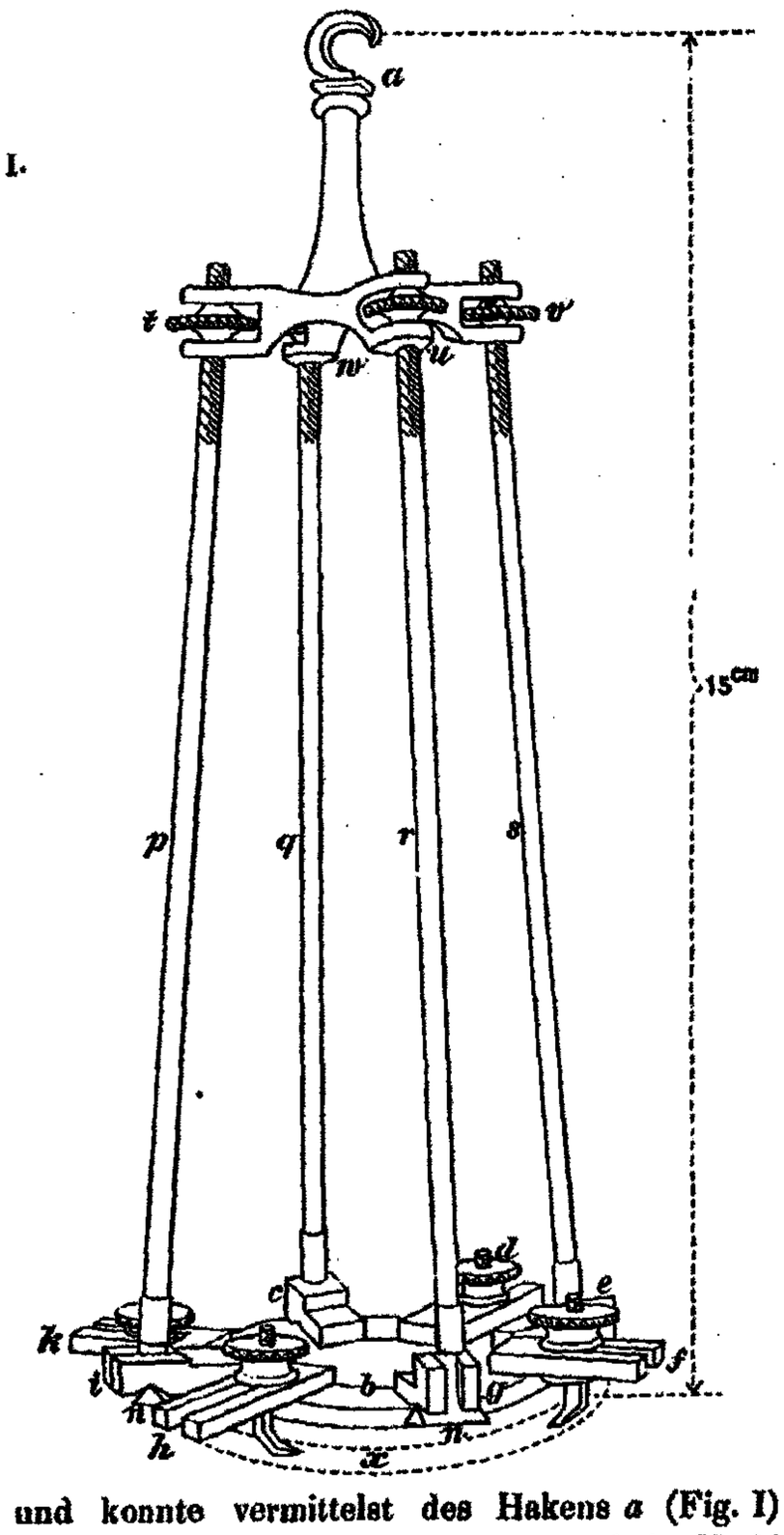
gerade Studien über Cohäsion und Adhäsion als eine ihr mit der Physik zugleich zufallende Aufgabe betrachten (Loth. Meyer, Mod. Theor. d. Chem. V. Aufl., S. 388). In letzter Zeit hat Schiff (Ann. d. Chem. 223, S. 49) in seiner umfassenden Arbeit über Beziehungen der Steighöhen in Capillaren zu den Molekulargewichten der betreffenden aufsteigenden Flüssigkeiten eine kleine Uebersicht des vor ihm Geleisteten angegeben. Schiff vergleicht verschiedene Flüssigkeiten bei Siedetemperatur mit einander, während Frankenheim der erste ist, welcher genauer bei ein und derselben Substanz die Abnahme der Steighöhe mit wachsender Temperatur bestimmt (Poggendorff's Ann., Bd. LXXII, S. 177). Diese letzteren Versuche beschloss ich zu wiederholen, aber nicht mit Capillarröhren, sondern mit sogenannten Adhäsionsplatten, welche auf Flüssigkeiten aufgesetzt werden, und bei denen man die zum Abreissen erforderlichen Gewichte bestimmt. Es sind erstens die Capillarröhren wegen der Meniscuscorrection unbequem, zweitens schien es mir, als ob man mit Capillaren aus später anzuführenden Gründen etwas andere Resultate bezüglich der Cohäsionsabnahme bei wachsender Temperatur erhält, als mit Adhäsionsplatten. Uebrigens ist bei der Anwendung von Adhäsionsplatten eine ebenso grosse Genauigkeit der Versuchsresultate zu erzielen, wenn nur einige Uebelstände, die ihrem Gebrauche bisher anhafteten, vermieden werden. Soweit mir bekannt, bediente sich Gay-Lussac ihrer zuerst. Schon Bujs-Ballot, der sie ebenfalls gebrauchte, brachte drei Stellschräubchen an, wodurch er die Platten genau horizontal stellen konnte. Nur beging er den Fehler, sie an Fäden aufzuhängen, wodurch ein genaues Horizontaleinstellen sehr schwierig und ein streng in vertikaler Richtung zur Platte erfolgendes Abreissen der letzteren unmöglich wurde, weshalb Frankenheim später sich wieder der Capillaren bediente. Ferner wandten Gay-Lussac und Bujs-Ballot Gewichte zum Abreissen an. Dadurch konnte nicht vermieden werden die Platte in der Nähe des Abreissens unregelmässigen Erschütterungen auszusetzen, wodurch jenes selbst bei wiederholtem Versuche bald früher bald später erfolgte. Im Nachfolgenden gebe ich die Beschreibung des von mir eingeschlagenen Verfahrens und des dazu dienenden Apparates.

Beobachtungsmethode.

Zur Anstellung der Versuche stand mir eine Waage zu Gebote, welche noch über $^1/_{100}$ g Belastung sehr deutlich anzeigte. Zur eigentlichen Operation erschienen mir Glasscheiben am dienlichsten, da diese am allerbesten die Beobachtung, ob gleichmässiges oder ungleichmässiges Abreissen stattgefunden hat, erlauben. Zwei Platten wurden benutzt, die eine von der doppelten Oberfläche der andern. Die Bestimmung des

Flächeninhalts geschah vermittelst eines von Homann und Baumann in Bamberg erfundenen von Herrn Corrodi hier verbesserten Apparates bis auf $^1/_2$ qmm genau, welche letztere Grösse die Versuchsresultate um $^2/_{100}$ pCt. allerhöchstens beeinflussen konnte. Damit die Versuchsscheibe genau horizontal auf dem Flüssigkeitsspiegel aufliege und das Abreissen in der dazu vertikalen Richtung erfolge, musste ich mir eine Vorrichtung ähnlich der von Bujs-Ballot ersinnen, welche von dem Mechaniker Herrn Meyer hier sehr zweckmässig ausgeführt wurde. Dieselbe ist auf der beigegebenen Tafel nahezu in natürlicher Grösse

Fig. I.



gezeichnet und konnte vermittelst des Hakens *a* (Fig. I) an einen feinen, versilberten Kupferdraht aufgehängt und in Verbindung mit

der Waage, wie Fig. III zeigt, gebracht werden. Das Wesentliche an dem kleinen Apparate ist ein Metallring *b* (Fig. II), auf welchem sich acht längliche Metallstückchen aufgeschraubt befinden (*c*, *d*, *e*, *f*, *g*, *h*, *i*, *k*).

Fig. II.

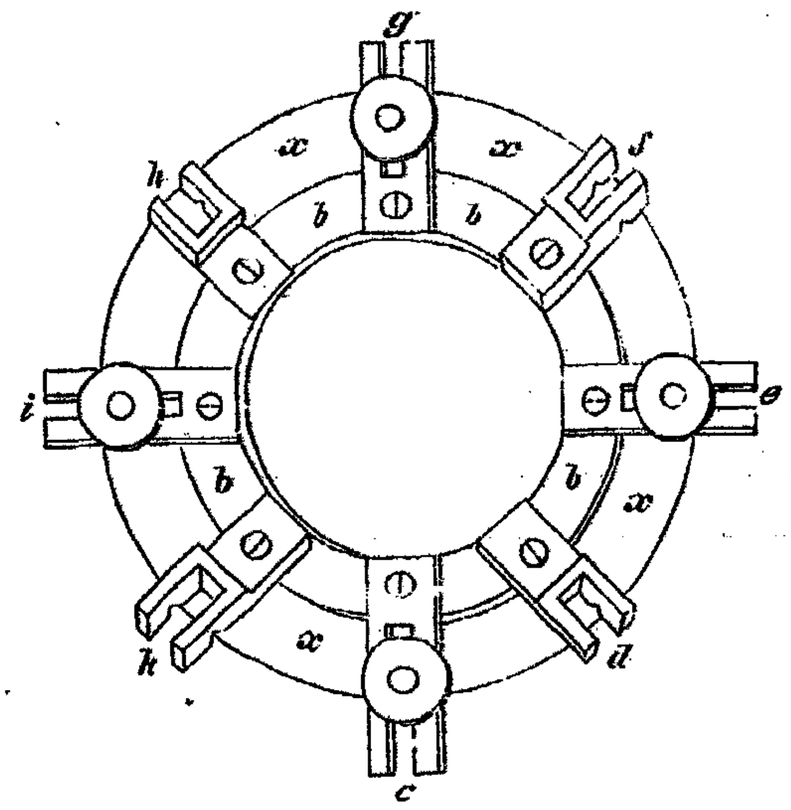


Fig. III.

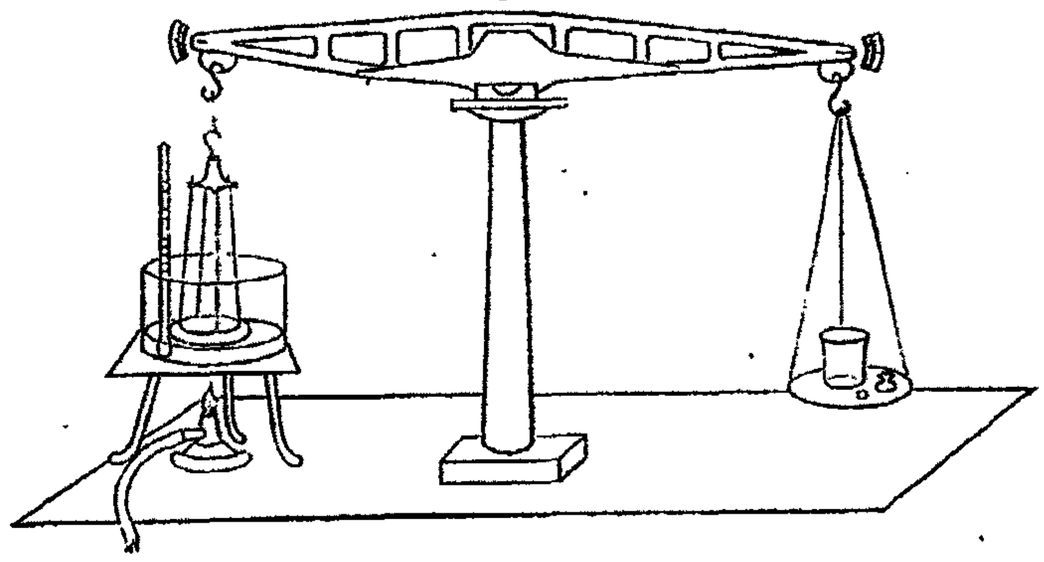


Fig. IV.

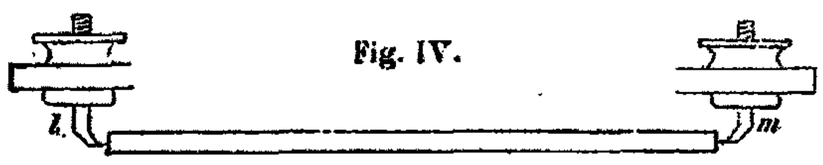


Fig. V.

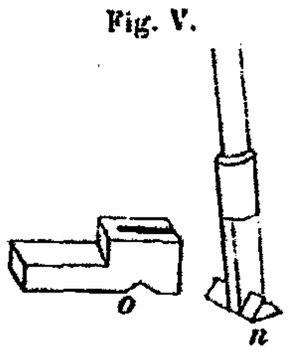


Fig. VI.

Fig. VII.

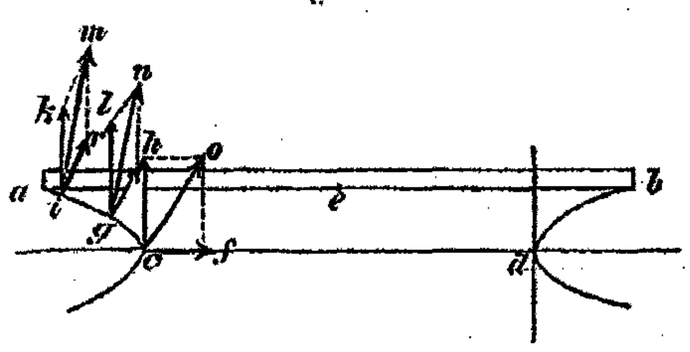
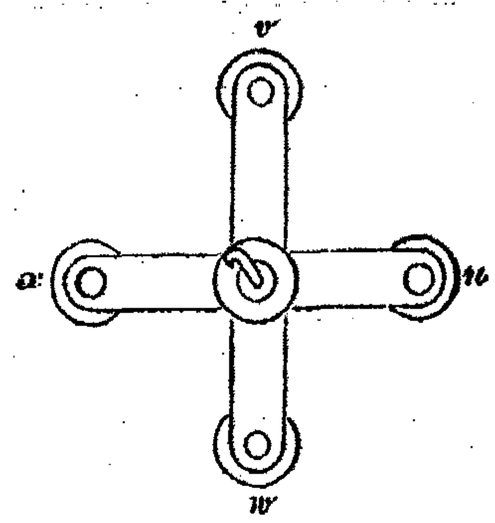


Fig. VIII.



Vier davon, nämlich *c*, *e*, *g*, *i* haben Schlitze, in welchen mit Haken versehene Schräubchen sich auf und nieder schieben lassen, und ausserdem an jeder beliebigen Stelle des Schlitzes festzuschrauben sind. Dieselben dienen dazu, vermittelst ihrer Häkchen *l* und *m* die Glasplatten an den Seiten festzuhalten (siehe Fig. IV). Jene Häkchen werden beim Abreissen von der Flüssigkeit nicht berührt. Durch dieselben wird es möglich vermittelst der Laufschlitze Platten von variabler Grösse einzuspannen. Die Einrichtung der vier anderen Metallstückchen *d*, *f*, *h*, *k* zeigen Fig. II und V. Zweck derselben ist vier Stäbe unter möglichst freier Bewegung derselben festzuhalten. An den Stäben sind behufs dessen kleine Metallprismen (*n* Fig. I u. V) vorhanden, welche ähnlich den Schneiden eines Waagebalkens auf Lagern (*o* Fig. V) spielen. Am entgegengesetzten Ende der vier Stäbe *p*, *q*, *r*, *s* (Fig. I) befinden sich Schraubengewinde. Vermittelst der in Lagern leicht beweglichen Schrauben *t*, *u*, *v*, *w* (Fig. I) lassen sich die Stäbe und damit der Metallring *b*, sowie die daran befestigte Glasplatte *x* auf und abwärts bewegen und letztere in genau horizontale Lage bringen. Das Einstellen auf diese Lage geschah folgendermaassen. Der Apparat mit der Glasplatte wurde auf der Waage genau in's Gleichgewicht gebracht und dann arretirt. Alsdann brachte man das für die betreffende Flüssigkeit bestimmte Gefäss unter die Glasscheibe, löste die Arretirung und gab vorsichtig Flüssigkeit zu, bis die Glasplatte den Spiegel derselben eben berührte. Dabei wurde jene regelmässig mit plötzlichem Ruck bis zur Hälfte ihrer Dicke in die Flüssigkeit hineingezogen. Arretirt man alsdann vorsichtig, so hebt sich die Scheibe [1]) langsam mit der daran hängenden Substanz. Erfolgt alsdann das Abreissen, so bildet, im Fall die Platte genau horizontal auflag, die sich loslösende Flüssigkeit einen Ring, der sich

[1]) Nach Einfüllung der Versuchssubstanz muss die Waage genau auf den Nullpunkt einspielen.

gleichmässig und momentan von der Peripherie aus zum Mittelpunkt zusammenzieht. Im entgegengesetzten Falle trennte sich die Scheibe zuerst an irgend einem Punkte ihrer Peripherie von der Flüssigkeit.

Es ward nun so oft arretirt und während dem die Lage der Scheibe durch Auf- und Niederschrauben der vier Metallstäbe (p, q, r, s) verändert, bis bei aufgehobener Arretirung das geschilderte Phänomen des richtigen Abreissens mit voller Schärfe eintrat. Fig. III zeigt die schematische Anordnung für die Beobachtung. Auf der Waagschale rechts befindet sich ein, ein für allemal genau gewogenes, Becherglas. Dieses ist bestimmt, reinen, ausgeglühten, feinkörnigen Flusssand aufzunehmen, welcher in ganz gleichmässigen, nicht allzu feinem Strahle so lange hineinfallen gelassen wird, bis die Platte eben sich loszulösen beginnt. Dass ich Sand zur Bestimmung des Abreissgewichts genommen, hat folgende Gründe. Erstens veranlasst der fallende Sand keine unregelmässigen Erschütterungen, wie sie das Auflegen von Gewichten bewirkt. Bei einiger Uebung kann man ferner während der Sandzufuhr die Platte genau im Auge behalten und sowie die Loslösung der Flüssigkeit von den Rändern beginnt (was gut zu sehen ist) den Sandzufluss unterbrechen. Endlich ist es nicht schwer, das Hineinbringen des Sandes bei jedem Versuch in demselben gleichmässigen, dünnen Strahle vor sich gehen zu lassen, was für Erlangung genauer Resultate wesentlich ist. Da der Sand im Becherglas genau gewogen wird, so lies sich an Stelle desselben auch keine Flüssigkeit setzen, weil diese doch immer mehr oder weniger verdunsten oder sich sonst verändern wurde. Das Ausfliessenlassen des Sandes geschieht vermittelst einer vorn röhrenförmigen Metallrinne, oder eines zweckmässig gebogenen Kartenblattes. Man könnte schliesslich auch den Sanduhren ähnlich eingerichtete Apparate verwenden, allein meine Versuche ergaben schon in der eben beschriebenen Form ganz zufriedenstellende Resultate. So erhielt ich bei einer Substanz als Abreissgewichte direkt hintereinander die Zahlen 4.63, 4.64 und 4.64 in Grammen. Die Abweichung beträgt weniger als $^1/_4$ pCt.

Fehler der Versuchsmethode.

Durch die Oberflächenspannung der Flüssigkeiten entsteht kein Fehler, da die an der Glasscheibe adhärirende Flüssigkeit nicht etwa bei cd (siehe Fig. VI auf S. 2558), sondern bei ab zerreisst, indem die beiden Flüssigkeitsränder ac und bd an ab hin nach dem Mittelpunkt e zusammenlaufen (Fig. VII auf S. 2559). Bedenkt man, dass die Oberflächenspannung in den Punkten c und d lothrecht zum Berührungspunkte der Tangentialebene, d. h. in der Richtung cd und dc wirkt, dass ferner das Abreissgewicht in der Vertikalen dazu zieht, ferner bei a und b Ober-

flächenspannung und Abreissgewicht in gleicher Richtung wirken, ihre Kraft sich also summirt, so wird es erklärlich, warum die Cohäsion der Flüssigkeit zuerst bei *a* und *b* überwunden wird. Die in der Richtung *of*, *gh*, *ir* von den Berührungspunkten *c*, *g*, *i* aus, senkrecht zu den durch die letzteren gehenden Tangentialebenen wirkende Oberflächenspannung, sowie die in den Richtungen *ch*, *gl*, *ik* wirkende Zugkraft der Abreissgewichte, bilden die Resultirenden *co*, *gn*, *im*. Letztere bei *i* angreifende ist die grösste. Daher das Auseinanderreissen der Flüssigkeitstheilchen zuerst am Rande der Platte vor sich gehen muss. Da die Richtung der erwähnten Kräftepaare stets dieselbe bleibt, so erfolgt das Abreissen von beiden Seiten aus parallel *ae* und *be* nach *e* hin. Wie schon Gay-Lussac erwähnt, zeigt das Benetztbleiben der Adhäsionsplatte, dass wirklich die Cohäsion bei dem Vorgange des Abreissens überwunden wurde.

Dass dieser letztere noch innerhalb der Wirkungssphäre der Adhäsion der Scheibe zur Flüssigkeit fällt, ist fast gewiss. Es wird nun angenommen, dass, wo ein fester Körper einen flüssigen anzieht, innerhalb einer gewissen Anziehungssphäre eine (mit der Entfernung vom festen Körper abnehmende) Verdichtung der Flüssigkeit, also eine Zunahme der Cohäsion stattfindet. Bei einem Vergleich der Cohäsion verschiedener Flüssigkeiten wird man nur annähernde Resultate erhalten können, da die Adhäsion der Flüssigkeiten zum Glase eine verschiedene ist und die Cohäsion vermehrt oder vermindert. Bei den nachfolgenden Versuchen aber, wo die Abnahme der Cohäsion bei ein und derselben Substanz durch die Wärme gemessen wird, wirkt die Adhäsion nicht störend auf die Versuchsresultate, denn aus dem Nachfolgenden wird sich ergeben, dass Cohäsion und Adhäsion nach demselben Gesetz abnehmen.

Beim Operiren innerhalb Temperaturen von 0—70° C. ist die Ausdehnung des Glases zu vernachlässigen.

Abnahme der Cohäsion mit Abnahme der Temperatur.

Die Versuche wurden mit einer Scheibe von 18.795 qcm Oberfläche ausgeführt. Die Ausmessung derselben war bis auf weniger als $^1/_2$ qmm genau. Das Gefäss mit einer ziemlich bedeutenden Menge reinster Versuchsflüssigkeit stand auf einem Eisenblech, welches durch eine ganz kleine Flamme erwärmt wurde, so dass die Temperatur während 1—2 Minuten constant blieb. Bei Beginn der Belastung, wie im Moment des Abreissens wurde die Temperatur an einem geprüften in der Flüssigkeit befindlichen Thermometer abgelesen. Kamen unbedeutende Abweichungen an Stelle vollständiger Gleichheit vor, so wurde das Mittel genommen. Möglichste Sorgfalt verwandte ich auf die Bestimmung der specifischen Gewichte. Dazu benutzte ich Ballons

aus dünnem Glase, mit langem, engem, mit Marke versehenem Halse. Ich richtete es nach Kopp so ein, dass bei dem beabsichtigten Wärmegrad die im Ballon enthaltene Verbindung denselben bis zur Marke füllte. Dann wurde der Hals verschlossen, erkalten gelassen und gewogen. Da der Ballon 30—40 g Substanz fasste, so hatte schon eine Abnahme der Temperatur um $^1/_{10}$° C. eine bedeutende Gewichtsabnahme desselben zur Folge. Auf diese Weise musste das den verschiedenen Wärmegraden entsprechende Verhältniss der specifischen Gewichte möglichst genau erhalten werden. Als Erwärmungsapparat diente ein grosses, mit Wasser gefülltes Glasgefäss, in dem von unten her beliebig warmes Wasser eingeführt werden konnte. Um sicher zu sein, dass die vom Thermometer angegebene Temperatur auch wirklich diejenige der im Ballon befindlichen Substanz war, brachte ich folgende Vorrichtung an. Neben dem zur eigentlichen Bestimmung verwandten Ballon befand sich ein zweiter genau gleich grosser, ebenfalls mit Versuchssubstanz gefüllter, in dessen Mitte die Kugel eines in $^1/_{10}$ Grade getheilten Thermometers eingeführt war. Ich prüfte dasselbe vorher durch Verificirung des Nullpunktes, sowie Siedepunktsbestimmung mit reinem Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff und Vergleichung der erhaltenen Angaben mit denen Regnault's und Kopp's. Die Erwärmung der Versuchssubstanz wurde so langsam ausgeführt, dass in einem bestimmten Moment sowohl das im Wasser, wie das in der Versuchsflüssigkeit steckende Thermometer genau die beabsichtigte Temperatur anzeigten. Leider konnte ich aus leicht einzusehenden Gründen die von Adricenz zur genauen Einhaltung eines bestimmten Wärmegrades verwendeten Dampfbäder nicht benutzen (diese Berichte VI, S. 222). Wo schon Ermittelungen der specifischen Gewichte von Kopp oder Schiff zu erlangen waren, sind eigene Bestimmungen ausgefallen.

Ich hatte schon angeführt, dass die unter der Glasplatte befindliche Flüssigkeit nur sehr langsam angewärmt wurde. Ich war so ziemlich sicher, dass auch die Glasplatte den beabsichtigten Wärmegrad annehmen konnte. Um das Beschlagen der über der Platte befindlichen kälteren Metalltheile mit Flüssigkeit zu verhindern, welches in einzelnen Fällen bei Temperaturen über 40° erfolgte, wurden jene Metalltheile vorher etwas erhitzt. Die Abreissgewichte bestimmte ich von 10 zu 10 Graden innerhalb eines Temperaturintervalls von 30 bis 60° C.

Nach dem Gravitationsgesetz Newton's muss die gegenseitige Anziehung zweier Moleküle abhängen von ihrer Masse und umgekehrt proportional sein dem Quadrat der Entfernung ihrer Mittelpunkte von einander. Nun wird aber ein in einer Flüssigkeit befindliches Molekül nicht nur von einem andern, sondern von allen rings um dasselbe befindlichen Molekülen angezogen. Wenn wir uns die Grösse der an-

ziehenden Kraft zwischen zwei einzelnen Molekülen durch das Quadrat einer Linie zwischen den Mittelpunkten derselben vorstellen, so müssen wir jene anziehende Kraft in dem Falle, wo sich ein Molekül in einer Flüssigkeit befindet, als das Quadrat des Raumes darstellen, welcher ein Molekül von allen übrigen trennt. Die Grösse jenes Raumes bei verschiedenen Wärmegraden ist aber umgekehrt proportional den jenen entsprechenden specifischen Gewichten. Da nun dem wachsenden Raum die abnehmende Cohäsion und das abnehmende specifische Gewicht entsprechen, so folgt aus Allem, dass die Cohäsion bei Erwärmung einer Flüssigkeit abnimmt direkt proportional dem Quadrate der specifischen Gewichte.

Die unter der Scheibe *a b* befindliche Flüssigkeitsmasse *a b d c* verringert mit der Vergrösserung des um ein Molekül befindlichen Raumes durch Erwärmung auch ihre Dichtigkeit. Aber nur die Flächenausdehnung parallel der Ebene der Scheibenoberfläche führt einen Theil der Moleküle und damit der anziehenden Masse aus dem Bereich der Scheibe. Nun ist die Ausdehnung in der Fläche gleich der $^2/_3$ Potenz der cubischen. Letztere d. h. die cubische ist umgekehrt proportional den specifischen Gewichten, folglich die Flächenausdehnung in demselben Sinne proportional der $^2/_3$ Potenz der specifischen Gewichte. In diesem Sinne nimmt also die Flächenausdehnung zu, die Dichtigkeit der Masse aber, resp. die Anzahl der Moleküle unter der Scheibe und die dieser proportionale Cohäsion ab, daher denn letztere sich verringert im geraden Verhältniss der $^2/_3$ Potenz der specifischen Gewichte. Wir haben also, wenn s und s' die specifischen Gewichte, G und G' die Abreissgewichte bei bestimmten Wärmegraden vorstellen:

$$G = G' \left(\frac{s}{s'}\right)^2 \left(\frac{s}{s'}\right)^{2/3}.$$

Nach dieser Formel sind die in den nachfolgenden Versuchen unter der Rubrik: berechnet, stehenden Zahlen gefunden worden. Sämmtliche untersuchten Verbindungen standen mir im reinsten Zustande zur Verfügung.

I. Wasser.

Versuchs-temperatur	Spec. Gew.	Abreissgewicht Berechnet	Abreissgewicht Gefunden	
23.5° C.	0.9976 (Kopp)	—	18.56 g	Mittel = 18.575 g
—	—	—	18.59 »	
36.1 »	0.9939	18.39 g	18.31 »	
46.5 »	0.9899	18.15 »	18.18 »	
53 »	0.9870	18.05 »	17.97 »	

II. Benzol.

Versuchs-temperatur	Spec. Gew.	Abreissgewicht Berechnet	Abreissgewicht Gefunden
13.8° C.	0.8845 (Kopp)	—	11.18 g
20 »	0.8779	10.96 g	10.96 und 10.96 g
30 »	0.8673	10.61 »	10.55, 10.67 und 10.65 g
40 »	0.8566	10.26 »	10.24, 10.31 und 10.18 »

III. Aethylacetat.

25 »	0.8810 (Kopp)	—	10 g und 10 g
37 »	0.8665	9.567 g	9.57 g
45.5 »	0.8551	9.235 »	9.18 »
54.5 »	0.8447	8.94 »	8.82 »

IV. Chlorbenzol.

25.2 »	1.1046 (Schall)	—	12.97 g
30.5 »	1.0989	12.80 g	12.81 »
48.2 »	1.08558	12.40 »	12.44 »
55.4 »	1.0724	12.01 »	12.015 »

V. Anilin.

13.8 »	1.0251 (Kopp)	—	14.85 g
20 »	1.0195	14.64 g	14.60 »
30 »	1.0112	14.31 »	14.37 »
40 »	1.0025	13.89 »	13.86 »
50 »	0.9937	13.67 »	13.58 »
60 »	0.9850	13.35 »	13.32 und 13.37 g
70 »	0.9763	13.04 »	12.99 und 12.95 »

Es ist ersichtlich, dass in den angeführten Beobachtungsreihen die gefundenen mit den berechneten Zahlen bei Benzol, Anilin und Chlorbenzol sehr gut übereinstimmen. Bei Wasser und Aethylacetat sind die gefundenen Zahlen bei höherer Temperatur um ein Geringes zu klein. Es ergiebt sich Folgendes: 1) Die Moleküle einer Flüssigkeit ziehen sich mit einer Kraft an, welche abnimmt proportional ihrer Anzahl und umgekehrt proportional dem Quadrate des Raumes, welchen sie einnehmen, oder die Cohäsion gleichartiger Moleküle nimmt ab direkt proportional dem Quadrate der specifischen Gewichte und proportional ihrer Masse.

Prüfen wir nun, ob dieses Gesetz in voller Strenge gültig ist, indem wir mit zwei verschiedenen genau ausgemessenen Scheiben bei ganz verschiedenen Temperaturen für ein und dieselbe Flüssigkeit die Cohäsion bestimmen und dann aus irgend einer der Bestimmungen die andere berechnen. Dabei ist eine kleine Correction wegen des benetzten Randes der Scheiben auszuführen. Das Verhältniss der Fläche

desselben wird ein anderes sein als das der Oberflächen bei zwei verschieden grossen Scheiben. Dies lässt sich jedoch leicht in Rechnung ziehen. Seien O und O' die Oberflächen, p und p' die Peripherien, d und d' die Dicke des Scheibenrandes, so ist das Verhältniss der gesammten von Flüssigkeit benetzten Flächen $O' + p'd'$. Von den zwei zu nachstehenden Versuchen benutzten Scheiben betrug die Oberfläche der kleineren (No. I) 18.905 qcm, Randdicke 0.2 cm, daraus Volumen des Randes 3.08 qcm, Gesammtoberfläche 21.985 qcm; bei der grösseren Scheibe (No. II) Oberfläche 36.795 qcm, Randdicke 0.2 cm, daraus Gesammtoberfläche 41.155 qcm.

	Cohäsion gefunden		Berechnet für Scheibe II bei gleichem t
Alkohol			
Scheibe I: t = 25.3° C., s = 0.7882	4.90 g		9.15 g
» II: t = 23.4° C., s = 0.7899	9.17 g, auf t = 25.3° C. reducirt		9.12 g
Isobutylalkohol			
Scheibe I: t = 26.15° C., s = 0.79888	4.95 g, 5.04	Mittel = 4.99 g	9.377 g
» II: t = 52.2° C., s = 0.77844	8.67 g, 8.86, 8.56, 8.79	Mittel = 8.72 g, auf t = 26.15° C. reducirt	9.345 g
Isoamylalkohol			
Scheibe I: t = 26.1° C., s = 0.8063	5.11 g, 5.13, 5.15	Mittel = 5.13 g	9.59 g
» II: t = 66° C., s = 0.7729	8.50 g, 8.62	Mittel = 8.56 g, auf t = 26.1° C. reducirt	9.5885 g
Benzol			
Scheibe I: t = 25.7° C., s = 0.8719	5.77 g, 5.77, 5.78	Mittel = 5.773 g	11.00 g
» II: t = 13.8° C., s = 0.8845	11.21 g, 11.14	Mittel = 11.18 g, auf t = 25.7° C. reducirt	10.76 g

	Cohäsion gefunden		Berechnet für Scheibe II bei gleichem t
Toluol			
Scheibe I: t = 26° C., s = 0.8617	5.68 g, 5.69, 5.69	Mittel = 5.69 g	10.65 g
» II: t = 34.5° C., s = 0.85098	10.46 g, 10.62	Mittel = 10.54 g, auf t = 26° C. reducirt	10.89 g
Chlorbenzol			
Scheibe I: t = 25.7° C., s = 1.10452	6.99 g, 7, 7.05	Mittel = 7.01 g	13.12 g
» II: t = 52.3° C., s = 1.0703	12 g, auf t = 25.7° C. reducirt		13.05 g
Anilin			
Scheibe I: t = 25.7° C., s = 1.0131	7.68 g, 7.69, 7.69	Mittel = 7.69 g	14.39 g
» II: t = 100.9° C., s = 0.9484	12.28 g, 11.95	Mittel = 12.12 g, auf t = 25.7° C. reducirt	14.45 g
Nitrobenzol			
Scheibe I: t = 25.54° C., s = 1.1740	8.47 g, 8.36, 8.29	Mittel = 8.37 g	15.66 g
» II: t = 116.2° C., s = 1.0851	13.13 g, auf t = 25.54° C. reducirt		15.00 g

Aus allen diesen Versuchen ergiebt sich die Richtigkeit des oben nachgewiesenen Gesetzes. Als eine Art Beweis, dass die für die Cohäsion gefundenen Zahlen in ihrem Verhältnisse zu den anderen für die gleiche Flüssigkeit gefundenen Zahlen richtig sind, kann es gelten, dass man, ebenso wie Schiff aus der Abnahme der Steighöhen, so hier aus der Gravitationsabnahme die kritische Temperatur annähernd zu berechnen vermag. So z. B. fand sich die Cohäsion beim Essigäther für 25.2° C. und 0.8810 spec. Gew. zu 10 g; für 74.3° C. und 0.8172 spec. Gew. (Kopp) berechnet sie sich zu 8.183 g. Die mittlere Cohäsionsabnahme für 1° C. beträgt für den Intervall von 49.8° C. 0.03925 g. Daraus ergiebt sich, wenn man annimmt, dass bei der kritischen Temperatur die Cohäsion = 0 ist, diese Temperatur selbst zu 253 + 25.2 = 278.2° C. Schiff berechnet 275°, während Pawlowski 256.5° C. in Wirklichkeit fand. Die berechnete Temperatur wird darum zu hoch ausfallen, weil gegen den kritischen Punkt hin die Cohäsionsabnahme sehr bedeutend wächst. (Dies involvirt auch ein bedeutendes Sinken des specifischen Gewichtes und Steigen des Ausdehnungscoëfficienten, wie es bezüglich des letzteren von Thilorier zuerst bei der flüssigen Kohlensäure nachgewiesen wurde.) Die mittlere Cohäsionsabnahme für 1° C. ist daher bei dem besonderen Falle des Essigäthers zu niedrig gefunden worden.

Die in den zuletzt aufgeführten Beobachtungen angegebenen höheren Temperaturen sind sammt und sonders die Kochpunkte der betreffenden Substanzen bei 50 mm Quecksilberdruck und der verdienstlichen Arbeit von G. Kahlbaum (diese Berichte XVII, 1259) entnommen. Daselbst sind auch die Kochpunkte für höhere Drucke angegeben und wir können leicht die Cohäsion für die nur durch geringe Temperaturintervalle charakterisirten Kochpunkte ausrechnen. Wären z. B. für den Druck x bei Kochtemperatur die specifischen Gewichte 2 und 1, so wäre das Verhältniss der Cohäsion oder Gravitation = 4 : 1, bliebe das Verhältniss der Cohäsion für den Kochpunkt unter höherem Druck ungeändert, so wäre dies auch bezüglich der specifischen Gewichte sowie der Ausdehnung der Fall. Der Arbeit Kahlbaum's entnahm ich nun die 10, 15, 20, 25, 50, 75 mm Quecksilberdruck entsprechenden Kockpunkte, den dilatometrischen Messungen Kopp's die denselben entsprechende Ausdehnung und specifischen Gewichte der Versuchssubstanzen. In der nachfolgenden Tabelle sind zuerst Amylalkohol und Benzol verglichen, wobei das specifische Gewicht des ersteren im Vergleiche zu letzterem = 1 gesetzt ist. Daneben befindet sich das Verhältniss der Ausdehnung für gleiche Temperatur.

Substanz	Kochpunkt Grad C.	Druck mm	Spec. Gewicht	Verhältniss des spec. Gewichts, der Cohäsion und Ausdehnung	Temperatur Grad C.	Ausdehnung
Isoamylalkohol	41.2	10	0.7931	1	0	1
	47.4	15	0.7883	1	10	1
	51.8	20	0.7847	1	20	1
	55.5	25	0.7818	1	30	1
	66.0	50	0.7736	1	40	1
	71.5	75	0.7689	1	50	1
	130.5	760	0.7154	1	60	1
	—	—	—	—	70	1
	—	—	—	—	80	1
Benzol	1.3	10	0.8977	1.1319	0	1.0000
	3.3	15	0.8956	1.1361	10	1.0022
	5.1	20	0.8937	1.1389	20	1.0048
	6.4	25	0.8923	1.1413	30	1.0075
	13.8	50	0.8845	1.1433	40	1.0104
	20.1	75	0.8778	1.1416	50	1.0133
	80.1	760	0.8111	1.1337	60	1.0163
	—	—	—	—	70	1.0192
	—	—	—	—	80	1.0219
Ameisensäure	15.8	10	1.2036	1	—	—
	17.9	15	1.2012	1	—	—
	19.9	20	1.1988	1	—	—
	22.0	25	1.1961	1	—	—
	30.7	50	1.1856	1	—	—
	37.7	75	1.1772	1	—	—
	105.3	760	1.0932	1	—	—
Propionsäure	46.5	10	0.9653	0.8020	—	—
	51.6	15	0.9599	0.7991	—	—
	55.4	20	0.9522	0.7943	—	—

Substanz	Kochpunkt Grad C.	Druck mm	Specifisches Gewicht	Verhältniss der Cohäsion
Propionsäure	59.0	25	0.9456	0.7906
	71.6	50	0.9387	0.7917
	77.2	75	0.9329	0.7924
	141.8	760	0.8608	0.7874
Buttersäure	63.4	10	0.9239	0.7676
	68.7	15	0.9185	0.7646
	73.0	20	0.9141	0.7625
	76.9	25	0.9101	0.7609
	90.3	50	0.8963	0.7569
	97.1	75	0.8891	0.7553
	157.0	760	0.8161	0.7465
Isovaleriansäure	70.9	10	0.8880	0.7377
	78.5	15	0.8805	0.7330
	83.6	20	0.8759	0.7308
	88.4	25	0.8713	0.7284
	100.7	50	0.8596	0.7250
	105.3	75	0.8550	0.7263
	176.3	760	0.7914	0.7239

Substanz	Kochpunkt Grad C.	Druck mm	Ausdehnung	Verhältniss der Cohäsion
Isoamylisovaleriat	71.0	10	1.0764	1
	80.2	15	1.0871	1
	86.6	20	1.0948	1
	91.0	25	1.10045	1
	102.8	50	1.1153	1
	110.9	75	1.1260	1
	189.1	760	1.2500	1

Substanz	Kochpunkt Grad C.	Druck mm	Ausdehnung	Verhältniss der Cohäsion
Isoamylbenzoat	124.8	10	1.1170	1.0377
	131.6	15	1.1241	1.0340
	138.4	20	1.1316	1.0336
	144.8	25	1.1386	1.0346
	165.8	50	1.1629	1.0426
	174.7	75	1.1733	1.0421
	262.2	760	1.2881	1.0304
Aethyloxalat	83.9	10	1.0984	1
	91.6	15	1.10866	1
	96.5	20	1.11527	1
	100.8	25	1.1211	1
	113.2	50	1.1387	1
	118.6	75	1.1465	1
	185.3	760	1.2568	1
Essigsäureanhydrid	39.9	10	1.0449	0.9513
	44.5	15	1.0506	0.9477
	49.2	20	1.0564	0.9472
	52.4	25	1.0604	0.9459
	66.4	50	1.0783	0.9469
	75.3	75	1.0901	0.9508
	137.9	760	1.1822	0.9406
Benzaldehyd	64.3	10	1.0592	1
	69.4	15	1.0640	1
	73.4	20	1.0678	1
	77.1	25	1.0713	1
	88.5	50	1.0822	1
	94.8	75	1.0887	1
	186.0	760	1.1896	1
Cuminol	103.5	10	1.0933	1.0322
	112.3	15	1.1023	1.0359
	117.9	20	1.1080	1.0376
	122.5	25	1.1129	1.0388
	137.8	50	1.1294	1.0435
	145.9	75	1.1384	1.0456
	237.0	760	1.2507	1.0578

Man ersieht aus den angeführten Beispielen, dass das Verhältniss der specifischen Gewichte resp. der Ausdehnung und Cohäsion beim Kochpunkt unter verschiedenen Drucken nahe dasselbe bleibt, namentlich gilt dies für naheliegende Kochpunkte und Drucke. Dabei ist zu beachten, dass die verzeichneten specifischen Gewichte den Temperaturen für gewöhnlichen Druck entsprechen. Unter vermindertem Druck, wie er den betreffenden Kochpunkten zukommt, würden sie niedriger ausfallen müssen, da die Flüssigkeiten ihr Volumen durch Druck verändern. Die Differenz der Cohäsion zweier Flüssigkeiten wächst daher nach dem Siedepunkt hin und zwar um so mehr, je stärker die Ausdehnung derselben. Auch ist es bekanntlich schwer, den Kochpunkt bei vermindertem Druck genau zu bestimmen, so dass auch die angegebene Ausdehnung, mit der wirklichen verglichen, nur näherungsweise richtig erscheint.

Interessant ist es, dass man von zwei Flüssigkeiten, sobald deren Ausdehnung bis zum Kochpunkte, sowie dieser selbst bei irgend einem aber gleichen Druck bestimmt sind, aus dem Kochpunkt der einen bei irgend einem naheliegenden Druck den der andern für gleichen Druck annähernd berechnen kann. Nimmt man für Benzol und Amylalkohol das Cohäsionsverhältniss 1.1337 : 1 an, so entspricht dem Kochpunkt des letzteren bei 15 mm Druck = 47.4° C (Kahlbaum) der des Benzols von 5° C. Ist nämlich das specifische Gewicht des Amylalkohols bei 47.4° C. = 0.7883, so ergiebt sich aus dem angeführten Cohäsionsverhältniss dasselbe für Benzol = 0.8937 und die zugehörige Temperatur findet man in den bekannten Tabellen Kopp's = 5° C. Nach den Versuchen G. Kahlbaum's beträgt bei 15 mm Druck der Kochpunkt für Benzol 3.3° C.

Des Weiteren habe ich versucht aus den Abreissgewichten verschiedener Flüssigkeiten, gefunden bei ihrem Kochpunkt unter 50 mm Druck das Cohäsionsverhältniss zu berechnen. In Substanzen von verchiedenem Molekulargewicht können wir die Gesammtmenge der Moleküle jeder zu einer einzigen, gleichen Masse vereinigt denken, wenn gleiche Gewichte gegeben sind. Unter der Adhäsionsscheibe befindet sich umsomehr Masse, je dichter die Flüssigkeit und zwar im Verhältniss der $^2/_3$-Potenz, zugleich gilt aber auch, wie leicht ersichtlich, in schon gegebener Ableitung, dass der Unterschied der Cohäsion gleich dem Quadrat der specifischen Gewichte. Wir haben demnach dieselbe Formel wie die für die Erwärmung ein und derselben Verbindung geltende. Untersuchen wir nun, inwiefern die Versuche mit der Berechnung stimmen, indem wir bei den Kochpunkten unter 50 mm Druck (nach G. Kahlbaum) die Cohäsion des Isubutyl und Isoamylalkohols sowie des Benzols mit der des Aethylalkohol vergleichen.

	Spec. Gew. bei Kochpunkt 50 mm Druck	Berechnete Cohäsion	Gefundene Cohäsion
Aethylalkohol	0.7899 (23.5° C.)	—	9.12 g
Isobutylalkohol	0.7786 (52.2 »)	8.786	8.72 g
Isoamylalkohol	0.7729 (66 »)	8.606	8.56 g
Benzol	0.8845 (13.8 »)	12.33	11.18 g

Wie ersichtlich stimmen Isobutyl- und Isoamylalkohol mit der Berechnung, Benzol zeigt dagegen eine zu niedrige Zahl. Man wird aus folgender Tabelle ersehen, dass dies bei sämmtlichen untersuchten, der aromatischen Reihe zugehörigen Substanzen der Fall ist. In der folgenden Tabelle sind diese letzteren mit Benzol verglichen:

	Spec. Gew. bei Kochpunkt 50 mm Druck	Berechnete Cohäsion	Gefundene Cohäsion
Benzol	0.8845 (13.8° C.)	—	11.18 g
Toluol	0.8529 (34.5 »)	10.15	10.54 g
Chlorbenzol	1.0703 (52.3 »)	18.59	12 g
Anilin	0.9484 (100.9 »)	13.46	12.12 g
Nitrobenzol	1.0851 (116.2 »)	19.28	13.13 g

Chlor- und Nitrobenzol weichen beide gleich stark, etwa um $^1/_3$ der berechneten Cohäsion ab.

Schliesslich führe ich noch eine Vergleichung der schon erwähnten Versuchssubstanzen bei nahezu gleicher Temperatur an (die Cohäsion aus der des Alkohols berechnet):

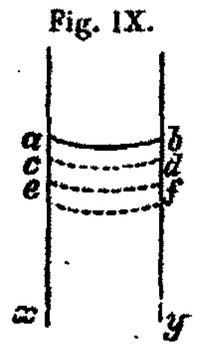
	Spec. Gewicht	Ber. Cohäsion	Gef. Cohäsion
Alkohol	0.7882 (25.3 ° C.)	—	9.15 g
Isobutylalkohol	0.79888 (26.15 »)	9.485 g	9.377 g
Isoamylalkohol	0.8063 (26.1 »)	9.721 g	9.59 g
Benzol	0.8719 (25.7 »)	12.260 g	11 g
Wasser	0.9976 (23.5 »)	17.19 g	18.575 g
Aethylacetat	0.8810 (25 »)	12.34 g	10 g
	Mit Benzol verglichen:		
Toluol	0.8617 (26 ° C.)	10.44 g	10.79 g
Chlorbenzol	1.1045 (25.7 »)	20.24 g	13.12 g
Anilin	1.0131 (25.7 »)	16.84 g	14.39 g
Nitrobenzol	1.1740 (25.5 »)	23.83 g	15.66 g

Aus dieser Tabelle ergiebt sich, dass das Verhältniss der Cohäsion so ziemlich dasselbe bleibt mit Ausnahme des Anilins, dessen Cohäsion auf Benzol bezogen mit der Temperatur weit langsamer abnimmt. Wasser zeigt stärkere Cohäsion als Alkohol, Aethylacetat aber viel schwächere. Auch in letzterem haben wir den Eintritt einer negativen, einer Säure zugehörigen Atomgruppe, wobei alsdann die Cohäsion zu sinken scheint.

Wie schon Eingangs erwähnt, liegt die Zerreissungsfläche so nahe an der Oberfläche der Adhäsionsplatte, dass der Einfluss der Adhäsion derselben, welcher in einer Verdichtung der in der Nähe der Platte befindlichen Flüssigkeit besteht, eine Zunahme der Cohäsion bewirkt. Es ist aber auch die Annahme zulässig, dass die sogenannte anziehende Kraft zwischen den Molekülen nicht allein von ihrer Masse und Entfernung von einander, sondern auch von ihrer inneren Constitution abhängt. Wir finden z. B. zu geringe Cohäsion für Nitrobenzol, welches in Einklang steht mit der leichteren Zersetzbarkeit der Nitroverbindungen. Welchen Antheil an den Abweichungen der Versuchsresultate von den berechneten der Adhäsion der Glasplatte oder der Constitution der Versuchssubstanz zuzuschreiben sei, lässt sich nicht entscheiden. Indem aber das Verhältniss der bei verschiedener Temperatur erhaltenen Zahlen für die Cohäsion sich fast gleich bleibt, geht schon mit Wahrscheinlichkeit hervor, das Adhäsion und Cohäsion nach demselben Gesetz abnehmen. Diese Voraussetzung lässt sich benutzen, um zu einer Formel für Abnahme der Steighöhe in Capillaren zu gelangen. — Die Ursache des Steigens und Sinkens von Flüssigkeiten in Capillaren sucht man in der Form des Meniskus, durch welche die Stärke der Oberflächenspannung bedingt wird. Man nimmt an, dass ein concaver Meniskus innerhalb der Capillare, gegenüber der ebenen Oberfläche ausserhalb der Capillare, durch Erzeugung einer verminderten Oberflächenspannung im Innern der Capillare und dementsprechenden vermehrten Druck von aussen die Hebung der aufgestiegenen Flüssigkeitssäule veranlasst. Nun macht es das ganze Verhalten der Flüssigkeiten (das Auftreten in Tropfenform z. B.) wahrscheinlich, dass die Form des Meniskus irgend einen Kugelabschnitt vorstellt. In diesem Falle ist aber durch Rechnung zu erweisen, dass eine Verminderung der Oberflächenspannung nicht eintritt. Die Kraft, welche die Capillarattraktion und Depression bewirkt, liegt wohl sehr wahrscheinlich in der Differenz zwischen der Adhäsion des Glases zu den Flüssigkeitsmolekeln und deren Cohäsion zu einander, nicht in der Differenz der Oberflächenspannung der letzteren innerhalb und ausserhalb der Capillare. Nennen wir jene Kraft = h, die Adhäsion des Glases zur Flüssigkeit = a, die Cohäsion der letzteren = c, so wäre

$$h = a - c \qquad (I).$$

Fig. IX.



Diese Kraft h bewirkt auch die Form des Meniskus, welcher concav wenn $a > c$, convex wenn $a < c$, wie angenommen wird. Das innerhalb der beigezeichneten Capillare aufgestiegene Volum Flüssigkeit kann man sich in eine grosse Anzahl Schichten zerlegt denken *ab*, *cd*, *ef* u. s. w. Beim Erwärmen innerhalb 100—150° C. verändert sich das Volum der Capillare nur unbedeutend wegen der geringen

Ausdehnung des Glases. Das aufgestiegene Volum Flüssigkeit dagegen dehnt sich aus umgekehrt proportional den der Ausdehnung entsprechenden specifischen Gewichten. Diese Ausdehnung bedingt eine Verminderung der Masse im direkten Verhältniss der specifischen Gewichte. Dies gilt aber nur für die Ausdehnung des Volumens, der sogenannten cubischen Ausdehnung. Wenn wir letztere als eine Vermehrung um ein bestimmtes Volum von der Form eines Cubus auffassen, so wird die Kubikwurzel daraus die Zunahme in linearer Ausdehnung, das Quadrat davon die Ausdehnung der entsprechenden Fläche bezeichnen. Um also die Verdünnung resp. Verminderung der Masse für die obengenannten Schichten zu erfahren, bei welchen die Ausdehnung in der Fläche vor sich geht, müssen wir diese als direkt proportional der $^2/_3$ Potenz der specifischen Gewichte setzen. Um das Cohäsionsverhältniss für die Grenzen eines Temperaturintervalls zu finden und zwar zwischen je zwei solcher Flüssigkeitsschichten benutzen wir die in dieser Arbeit gefundene Relation, dass die Anziehung direkt proportional dem Quadrate der specifischen Gewichte und der Masse, d. h. wie wir in diesem Falle soeben nachgewiesen, der $^2/_3$ Potenz der specifischen Gewichte. Sei also c und c' die Cohäsion bei zwei verschiedenen Wärmegraden, s und s' die entsprechenden specifischen Gewichte, so ist:

$$\frac{c}{c'} = \left(\frac{s}{s'}\right)^2 \left(\frac{s}{s'}\right)^{\frac{2}{3}} \qquad \text{(II)}.$$

Für die Adhäsion der Glasmasse, deren relative Grösse zur Cohäsion beliebig sein kann, wollen wir nun dieselbe Relation wie für die Cohäsion annehmen. Die Wirkung der Adhäsion auf eine der obenerwähnten Flüssigkeitsschichten wird jedenfalls da, wo dieselben die Glaswandung berühren, am stärksten sein und nach dem Innern zu abnehmen. Proportional der Ausdehnung der Flüssigkeit durch die Wärme werden die Räume, welche jedes Molekül einnimmt, sich erweitern und proportional dieser Erweiterung werden die Randmoleküle der einzelnen Schichten von der Glaswand fortrücken, und umgekehrt proportional dem Quadrate der Entfernung die Cohäsion abnehmen oder, auf die specifischen Gewichte bezogen, direkt proportional dem Quadrate derselben. Da nun die Adhäsion, wie wir voraussetzen wollen, ebenfalls mit der Masse, d. h. für jede Schicht im graden Verhältniss der Potenz der specifischen Gewichte sich vermindern soll, so haben wir, wenn a und a' die Adhäsion bedeutet:

$$\frac{a}{a'} = \left(\frac{s}{s'}\right)^2 \left(\frac{s}{s'}\right)^{\frac{2}{3}} \qquad \text{(III)}.$$

Da das in der Capillare aufgestiegene Volum leichter geworden ist beim Erwärmen, so müsste es auch in dem Maasse als es leichter geworden ist höher steigen. Indem man aber bei Bestimmung der

Capillarattraction den Unterschied des Niveaus der Flüssigkeit innerhalb und ausserhalb der Capillare misst (im Fall der Anwendung einer zweischenkligen Röhre den Unterschied der Höhe der Flüssigkeit in beiden Schenkeln), so ergiebt sich, dass das Niveau der Flüssigkeit ausserhalb der Capillare ebenfalls steigt beim Erwärmen. Man muss daher den Betrag dieser Ausdehnung abziehen, um die wahre Steighöhe bei Erwärmung einer Flüssigkeit zu finden. Es ergiebt sich nun, dass man durch diese Manipulation der Steighöhe gerade soviel zufügen muss, als sie durch Leichterwerden der Substanz grösser geworden wäre. Man kann daher diese Operation ganz weglassen und nur die beiden für Abnahme der Adhäsion und Cohäsion gegebenen Formeln benutzen, um die Abnahme der Steighöhe bei höherer Temperatur (durch directe Messung des Unterschieds des Flüssigkeitsniveaus in- und ausserhalb der Capillare bestimmt) zu berechnen. Aus Formel I, II und III ergiebt sich, wenn h die capillar gehobene Flüssigkeitssäule bei höherer Temperatur bedeutet, h' diejenige bei gewöhnlicher:

$$\text{I)}\quad h = a - c$$
$$h' = a' - c'$$

$$\text{II)}\quad a' = \frac{a}{\left(\frac{s}{s'}\right)^2 \left(\frac{s}{s'}\right)^{\frac{2}{3}}} \qquad c' = \frac{c}{\left(\frac{s}{s'}\right)^2 \left(\frac{s}{s'}\right)^{\frac{2}{3}}}$$

$$\text{III)}\quad h' = \frac{a - c}{\left(\frac{s}{s'}\right)^2 \left(\frac{s}{s'}\right)^{\frac{2}{3}}}$$

$$\text{IV)}\quad h' = \frac{h}{\left(\frac{s}{s'}\right)^2 \left(\frac{s}{s'}\right)^{\frac{2}{3}}}.$$

Zum Schluss füge ich eine kurze Tabelle der von Schiff bestimmten Steighöhen einiger organischen Flüssigkeiten bei höherer und niederer Temperatur bei. Daneben stehen die nach obiger Formel berechneten. Die Uebereinstimmung ist eine befriedigende. s bedeutet das spec. Gewicht, hc die nach Schiff in Betreff des Meniskus corrigirte Steighöhe:

				Berechnete Steighöhe
Alkohol	s bei 5.5° C.	= 0.8049	hc = 0.847 cm	
	» 78 »	= 0.7381	» = 0.681 »	0.674 cm
Benzol	» 6.7 »	= 0.8909	» = 0.991 »	
	» 79.9 »	= 0.8111	» = 0.746 »	0.771 »
Aceton	» 5 »	= 0.8089	» = 0.910 »	
	» 56 »	= 0.7506	» = 0.738 »	0.745 »
Amylalkohol . . .	» 4.6 »	= 0.8212	» = 0.885 »	
	» 131.4 »	= 0.7154	» = 0.610 »	0.612 »

				Berechnete Steighöhe
Holzgeist	s bei 7.3° C.	= 0.8074	hc = 0.855 cm	
	» 64 »	= 0.7535	» = 0.726 »	0.711 »
Ameisensaur. Aethyl	» 5.2 »	= 0.9380	» = 0.791 »	
	» 53.6 »	= 0.8730	» = 0.644 »	0.653 »
Essigsaures Methyl .	» 7 »	= 0.9475	» = 0.819 »	
	» 55.3 »	= 0.8825	» = 0.648 »	0.673 »
Essigsaures Aethyl .	» 6.3 »	= 0.9031	» = 0.816 »	
	» 75.5 »	= 0.8175	» = 0.614 »	0.625 »
Buttersaures Methyl	» 7.5 »	= 0.9126	» = 0.844 »	
	» 110.5 »	= 0.7894	» = 0.576 »	0.573 »

Wo bedeutende Unterschiede in den spec. Gewichten bei Siedetemperatur zwischen Schiff und Kopp stattfinden, habe ich die Kopp'schen Zahlen vorgezogen, aus dessen dilatometrischen Formeln ich auch die spec. Gewichte bei niederer Temperatur berechnete. Ferner ist es das Wasser, welches eine Ausnahme macht und ziemlich genau doppelt so stark abnimmt, was seine Steighöhe anbetrifft, als sich die Abnahme nach der gegebenen Formel berechnet. Nun ist aber das Wasser dadurch ausgezeichnet, dass seine spec. Wärme als Eis, wie als Dampf nur die Hälfte der spec. Wärme als Flüssigkeit beträgt. Es wäre daher wohl möglich, dass bei Temperaturen über 0° eine allmähliche Verdoppelung des Wassermoleküls stattfindet, was auch mit der anfänglichen Zunahme und dann sehr geringen Abnahme des spec. Gewichts beim Erwärmen, dem hohen Siedepunkt vereinbar wäre. Bei anderen Körpern, wie beim Schwefel, scheinen Erhöhungen der Molekulargrösse zwischen Schmelz- und Siedepunkt sich ebenfalls zu zeigen, wodurch das bekannte Dick- und Dünnflüssigwerden desselben innerhalb bestimmter Temperaturintervalle erklärlich würde. In der That weist auch der Schwefel zwischen 100 und 150° (wo er dickflüssig wird) nach Frankenheim eine sehr geringe Abnahme des spec. Gewichts auf und eine grössere Abnahme der Steighöhe als die berechnete.

				Berechnete Steighöhe
Wasser	s bei 0° C.	= 0.9999	hc = 1.5366 cm	
	» 100 »	= 0.9581	» = 1.2466 »	1.3712 cm
Schwefel	» 100 »	= 1.980	» = 0.461 »	
	» 150 »	= 1.921	» = 0.340 »	0.425 »

Betrachtet man das Verhältniss der berechneten und gefundenen Differenz zwischen den Steighöhen bei hoher und niederer Temperatur,

so ergiebt sich dasselbe für Wasser = 1 : 1.75, für Schwefel = 1 : 3.33[1]). Im Uebrigen möchte ich noch anführen, dass auch J. Sperber aus der spec. Wärme der flüssigen und festen Verbindungen ein grösseres Molekül für dieselben als das im dampfförmigen Zustande derselben abzuleiten sucht. Das Ergebniss dieser Arbeit ist folgendes:

1. Die Kraft, welche Massen gleichartiger Molekeln zusammenhält, nimmt ab oder zu im geraden Verhältniss des Quadrats der spec. Gewichte und direkt proportional der Masse der Molekeln.

2. Es ist wahrscheinlich, dass eine Veränderung der Constitution der Molekel auch verändernd auf die Grösse jener Kraft einwirkt.

3. Für zwei Flüssigkeiten bleibt das Verhältniss der Cohäsion wie der specifischen Gewichte bei Kochtemperaturen, welche verschiedenen, nicht zu weit entfernt liegenden Drucken entsprechen, sehr angenähert dasselbe.

4. Es ist wahrscheinlich, dass für die Adhäsion ebenfalls das Gesetz unter No. 1 und 2 gilt.

5. Die Steighöhe in Capillaren nimmt ab beim Erwärmen proportional dem Quadrate und der zweidrittelten Potenz der spec. Gewichte. Gewisse Substanzen (Wasser und Schwefel) folgen diesem Gesetz nicht.

6. Es ist wahrscheinlich, dass bei diesen Substanzen der Grund der Abweichung in einer Veränderung der Molekulargrösse liegt.

Zürich, Physikalisches Laboratorium der Universität.

---

[1]) Aus der Arbeit Frankenheim's könnte ich noch die Essigsäure anführen, welche er, dem spec. Gewichte nach, wohl rein in Händen hatte.

				Berechnete Steighöhe
Essigsäure	s bei 0° C.	= 1.0522	hc = 0.851 cm	
	» 100 »	= 0.9794	» = 0.754 »	0.702

Hier bleibt die gefundene Abnahme hinter der berechneten zurück, das Gegentheil vom Wasser und Schwefel. Vielleicht deutet dies auf eine Verminderung der Molekulargrösse bei 100° C. Bei den übrigen, von Frankenheim untersuchten Substanzen (mit Ausnahme derjenigen, welche Wasser enthalten konnten), stimmten die Abnahme der Steighöhen mit der, nach der gegebenen Formel berechneten, genügend überein.

550. F. O. Blümlein: Einwirkung von Bromacetophenon auf Säureamide.

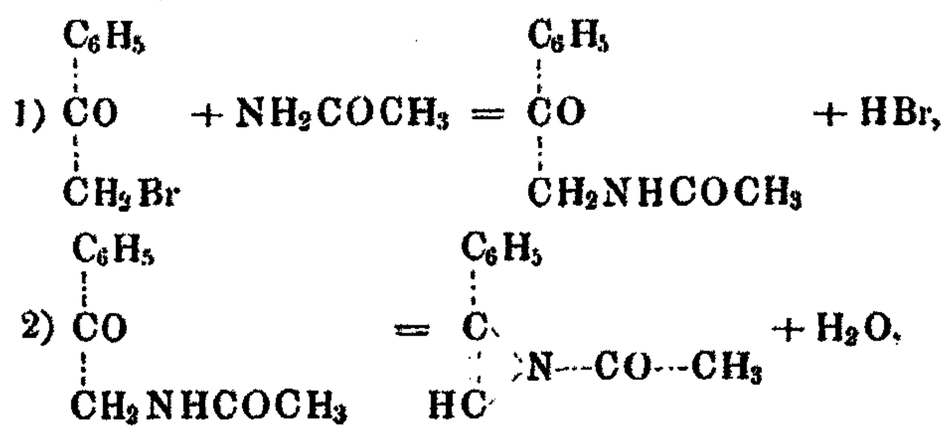
(Eingegangen am 27. October; mitgetheilt in der Sitzung vom 27. October von Hrn. A. Pinner.)

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Merz habe ich die Einwirkung von Bromacetophenon auf Säureamide studirt.

Die im Nachstehenden beschriebenen Versuche führten zu einer eigenthümlichen Reihe von Basen, über deren Constitution aber noch kein Aufschluss erlangt worden ist.

Ich beschränke mich deshalb auf die Angabe der Darstellung und Eigenschaften dieser Körper, die weitere Untersuchung einer späteren Zeit vorbehaltend.

Bei der Einwirkung von Bromacetophenon auf Säureamide entstehen scheinbar nicht, wie zu erwarten war, Säureamide des Acetophenons oder aus diesen durch Wasserabspaltung Derivate des wirklichen Isoindols,



sondern Körper, welche sich von den zuletzt genannten Verbindungen dadurch unterscheiden, dass die Analysen einen um etwa 2 pCt. höheren Kohlenstoffgehalt ergeben.

Alle bis jetzt untersuchten Basen zeigen ganz ähnliche Eigenschaften.

Sie sind in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser, leicht löslich, destilliren unzersetzt und charakterisiren sich durch hohe Beständigkeit; so können sie über eine Schicht glühenden Aetzkalk oder Natronkalk verflüchtigt werden, ohne eine Zersetzung zu erleiden.

Ihre Basicität ist gering.

Acetamidbase.

Diese Base entsteht beim Zusammenschmelzen von Bromacetophenon mit Acetamid bei 120—130° C.

Schon nach kurzer Zeit scheidet sich aus der Schmelze in körnigen Krystallen Bromammonium aus und ist die Reaktion nach einer

Stunde beendigt. Wie ein quantitativer Versuch bewiesen hat, tritt alles Brom in Form obiger Verbindung aus. Die Reindarstellung der neuen Base gelingt unschwer. Entweder laugt man das Bromammonium und das überschüssige Acetamid mit Wasser aus und destillirt die zurückgebliebene Base mit Wasserdampf, oder man kocht das Reaktionsprodukt mit verdünnter Salzsäure. Das salzsaure Salz der Base krystallisirt beim Erkalten in feinen, verfilzten Nädelchen und wird die Base daraus durch Lauge abgeschieden. Durch Destillation erhält man sie vollständig rein.

Die Acetamidbase krystallisirt in langen, farblosen Nadeln, schmilzt vollkommen glatt bei 45°, destillirt unzersetzt bei 241—242° und ist in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. sehr leicht löslich. Mit Wasserdampf geht sie in Form eines farblosen Oeles über, welches jedoch bald zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarrt.

Eine Reihe von Analysen stimmen gut mit einander überein und habe ich zu denselben die Base auf die mannigfaltigste Weise gereinigt und krystallisirt.

Analysenergebnisse:

	I.	II.	III.	IV.	V.	
Kohlenstoff	77.83	77.84	77.53	—	—	pCt.
Wasserstoff	6.12	6.07	5.86	—	—	»
Stickstoff	—	—	—	8.48	8.67	»

Diese Zahlen lassen sich mit der Formel des Acetisoindols (Kohlenstoff 75.47, Wasserstoff 6.03, Stickstoff 8.80 pCt.) nicht vereinbaren und berechnet sich aus ihnen ein höchst complicirter Ausdruck.

Zwei nach V. Meyer ausgeführte Dampfdichtebestimmungen beweisen jedoch, dass der neuen Base ein weit niedrigeres Molekulargewicht zukommt, als dieser Ausdruck verlangen würde, — sie stimmen auf die Formel des normalen Acetisoindols.

	Berechnet für $C_6H_5C{=}{=}CH$ / $N{-}CO{-}CH_3$	Gefunden I.	Gefunden II.
Dampfdichte	5.5	5.45	5.50

Die Salzsäureverbindung der Base erhält man am besten, indem man die Lösung dieser in Benzol mit Salzsäuregas sättigt, wobei jenes Salz als ein weisses Krystallmehl sich abscheidet. Dasselbe löst sich leicht in heisser, concentrirter Salzsäure, wird aber dagegen durch Wasser vollkommen in seine Componenten gespalten. Die Base tritt dabei zuerst in Form kleiner Oeltröpfchen auf, die jedoch bald erstarren.

Der Chlorgehalt des Salzes stimmt auf salzsaures Acetisoindol.

	Ber. für $C_{10}H_9NO.HCl$	Gefunden
Chlor	18.18	17.91 pCt.

Formamidbase.

Sie wird erhalten durch Zusammenschmelzen von Formamid mit Bromacetophenon. Auch hier scheidet sich Bromammonium aus und kann die Reaktion nach etwa einstündigem Schmelzen bei 120° als beendigt angesehen werden. Die Schmelze habe ich genau so verarbeitet, wie bei Darstellung der Acetamidbase angegeben.

Die Formamidbase bildet bei gewöhnlicher Temperatur ein dickflüssiges Oel, welches in einer Kältemischung zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarrt.

Elementaranalyse:

	Berechnet für $C_6H_5C{=}{=}CH$ (N···COH)	Gefunden
Kohlenstoff	74.48	77.04 pCt.
Wasserstoff	4.82	5.20 »

Das salzsaure Salz der Formamidbase gleicht durchaus dem des Acetamidderivates.

Benzamidbase.

Schmilzt man 5 g Bromacetophenon mit 9 g Benzamid bei 140° bis 150° zusammen, so treten dieselben Erscheinungen auf, welche bei Darstellung der schon beschriebenen Basen beobachtet wurden. Die Schmelze wird hier am besten in folgender Weise verarbeitet:

Man behandelt sie mit Wasser und schüttelt die Base mit Aether aus. Nach dem Verdunsten des Aethers löst man den Rückstand in Benzol und schlägt durch eingeleiteten Chlorwasserstoff das salzsaure Salz nieder. Dieses wird durch Wasser zersetzt und die Base destillirt.

Das Benzamidderivat schmilzt bei 102.5—103.5°, siedet unzersetzt bei 338—340° und besitzt sonst die Eigenschaften der vorher angegebenen Körper. Glühendem Natronkalke gegenüber ist sie nicht so vollkommen beständig wie die Acetamidbase.

Elementaranalyse:

	Berechnet für $C_6H_5C{=}{=}CH$ (N···CO···C_6H_5)	Gefunden I.	Gefunden II.
Kohlenstoff	81.44	83.57	83.91 pCt.
Wasserstoff	5.00	5.47	5.53 »

Die Analysenergebnisse mit den verschiedenen Säureamidbasen weichen von den Zahlen, welche die Berechnung für die theoretisch zu erwartenden Körper ergiebt, um ein Bedeutendes ab. Es kann aber doch nach den physikalischen Eigenschaften der Basen nicht ge-

muthmaasst werden, dass hier wirklich Verbindungen von so hohem Molekulargewichte vorliegen, wie auf Grund der Analysenergebnisse anzunehmen wäre. Auch lassen sich für die unmittelbar abgeleiteten Formeln der Basen keine Reaktionsgleichungen entwickeln, welche die Entstehung solcher Körper erklären würden.

Obwohl es mir noch nicht gelungen ist, diese eigenthümlichen Verhältnisse aufzuklären, habe ich mir doch erlaubt, die bis jetzt erhaltenen Resultate mitzutheilen, auf deren Erlangung die grösste Sorgfalt verwendet wurde.

Universität Zürich, Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

---

551. M. Ilinski: Ueber die Nitrosonaphtole und einige Derivate derselben.

[Aus dem chemischen Laboratorium der königlichen Akademie zu Münster.]

II. Mittheilung.

(Eingegangen am 1. Novbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In meiner früheren Mittheilung[1]) versprach ich das Nähere über die Reinigungsmethoden, Charakterisirung der Salze und Aether der Nitrosonaphtole, sowie über einige andere Derivate der drei bis jetzt bekannten Isomeren zu berichten. Die Untersuchung ist zur Zeit noch nicht abgeschlossen und ich würde von der Veröffentlichung des von mir bis jetzt Festgestellten vorläufig Abstand nehmen, wenn dasselbe nicht bereits von anderer Seite gefährdet wäre. Die Untersuchungen von H. Goldschmidt[2]), Goldschmidt und Schmid[3]) über die Einwirkung des Hydroxylamins auf Chinone ergaben das unerwartete Resultat, dass die bis jetzt als Nitrosophenole betrachteten Körper in die Klasse der Isonitrosoverbindungen zu verweisen sind. So bekamen die letzterwähnten Forscher u. A. das bis jetzt sehr wenig untersuchte α-Nitroso-α-naphtol (von ihnen α-Isonitroso-α-naphton genannt) und berichteten, dass die Verbindung ein rothbraunes Silbersalz zu liefern im Stande ist. Den Methyläther dieses Körpers konnten sie bis jetzt nicht erhalten. Nun habe ich bereits das Verhalten des α-Nitroso-

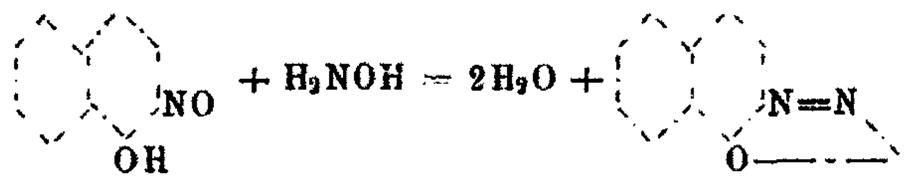
---

[1]) Diese Berichte XVII, 391.
[2]) Diese Berichte XVII, 213 und 801.
[3]) Diese Berichte XVII, 2060 und 2066.

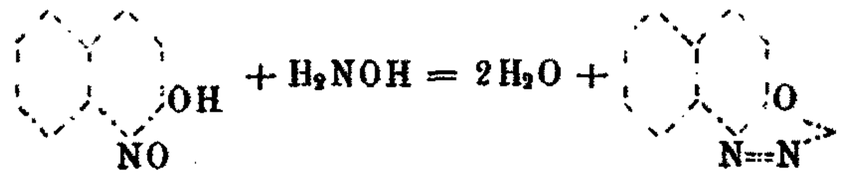
α-naphtols genauer studirt, ebenso sehr wahrscheinlich dessen Methyläther (es fehlt zur Zeit die Elementaranalyse) erhalten.

Bevor ich zu der Beschreibung des Verhaltens der isomeren Nitrosonaphtole übergehe, sei mir noch gestattet, darauf hinzuweisen, dass die von Goldschmidt sicher als Chinonoxime betrachteten Körper, dennoch wahre Nitrosoverbindungen sein können. Goldschmidt zeigte, dass das β-Nitroso-α-naphtol, sowie auch das α-Nitroso-β-naphtol im Stande sind, gegen ein weiteres Molekül Hydroxylamin zu reagiren und in identische Körper, in die Verbindung $C_{10}H_8N_2O_2$ resp. deren Anhydrid, $C_{10}H_6N_2O$, überzugehen. Nun schreibt Goldschmidt: »Je nachdem den Nitrosonaphtolen die bisherigen Formeln zukommen, oder aber dieselben als Chinonoxime aufzufassen sind, mussten die entstehenden Substanzen isomer oder identisch sein. Dies geht aus den folgenden schematischen Darstellungen der Einwirkung von Hydroxylamin auf die beiden Nitrosonaphtole hervor:

I. Unter Annahme der alten Formeln:

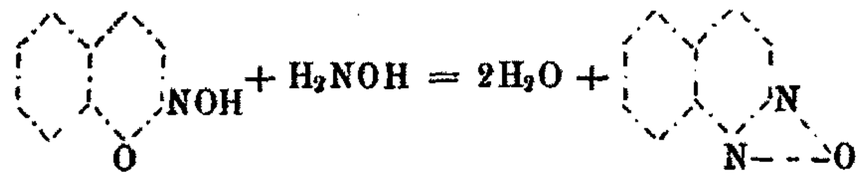


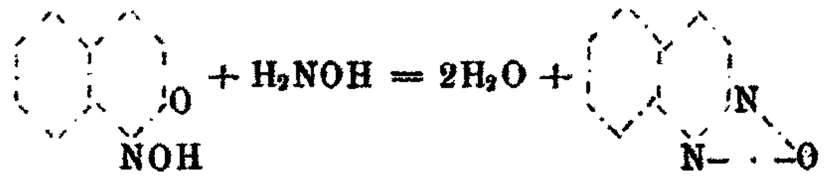
β-Nitroso-α-naphtol.



α-Nitroso-β-naphtol.

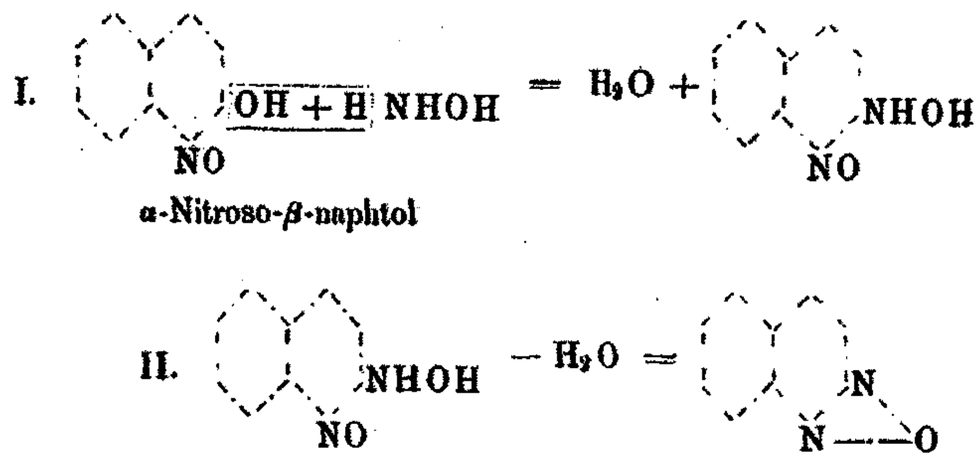
II. Unter Annahme der neuen Formeln:





Diese Schlussfolgerung ist vollkommen richtig, wenn man annimmt, dass bei dieser Reaktion das Sauerstoffatom der Nitrosogruppe mit

den Wasserstoffatomen des Hydroxylamins als Wasser austritt. Wenn auch, wie bekannt, die Hydroxylgruppe an und für sich nicht im Stande ist, gegen Hydroxylamin zu reagiren, so erscheint doch die Möglichkeit einer grösseren Reaktionsfähigkeit derselben in den aromatischen Nitrosophenolen als nicht ausgeschlossen. Nimmt man aber an, dass das Hydroxyl des Nitrosonaphtols mit dem Wasserstoff des Hydroxylamins als Wasser austritt, so kann wohl der so frei gewordene Rest —NHOH direkt an den Kohlenstoff angelagert werden, und dann erst sich das zweite Molekül Wasser abspalten. Ist das der Fall, so ist es klar, dass auch die wirklichen Nitrosonaphtole mit Hydroxylamin ein und dasselbe Anhydrid liefern können.



und ebenso für das β-Nitroso-α-naphtol.

Was die Verbindung $C_{10}H_8N_2O_2$ anbetrifft, so muss man freilich annehmen, dass in diesem Falle der Wasserstoff der Gruppe $-N<^{H}_{OH}$ sich an die Gruppe $-N=O$ lagert, was an und für sich als nicht unmöglich erscheint. Will man keine wahre Umlagerung gelten lassen, so lässt sich dieselbe mittelst Annahme der Abspaltung der Elemente des Wassers und Anlagerung derselben im entgegengesetzten Sinne wohl umgehen. Zu der nämlichen Erklärung greift auch Goldschmidt, um die Bildung eines Nitrophenols aus einem Chinonoxim plausibel zu machen. Ich sehe aber durchaus keinen Grund dafür ein, dass die wahren Umlagerungen im Molekül als so selten oder gar unmöglich zu betrachten seien. Manche Atomgruppirung mag wohl auf kurze Zeit möglich sein; die molekularen Kräfte befinden sich aber dann im Zustande des labilen Gleichgewichts, und es kann wohl eine neue gegenseitige Lage der Atome, welche mehr dem stabilen Gleichgewicht entspricht, entstehen. Diese Betrachtung soll nicht die alte Ansicht befürworten, da die Wahrscheinlichkeit auf der Seite der neuen ist; sie soll nur darauf aufmerksam machen, dass eine definitive Lösung dieser Frage zur Zeit noch nicht besteht.

α-Nitroso-β-naphtol.

α-Nitroso-β-naphtol wird sehr bequem aus β-Naphtol nach Stenhouse und Groves[1]) mittelst Nitrosylsulfatlösung dargestellt. Ich verfuhr dabei folgendermaassen:

Je 10 g β-Naphtol werden in einem etwa 1½ L fassenden Kolben mit etwas Wasser unter vorsichtigem Zusatz von Natronlauge in Lösung gebracht und dann mit viel Eis[2]) und etwa ½ L Wasser versetzt. Andererseits mischt man je 20 g 15procentiger Nitrosylsulfatlösung in einem etwa 3½ L fassenden Kolben mit 1½ L Wasser und viel Eis zusammen. Nachdem die Temperatur auf 0 – 1° gesunken ist, giesst man die alkalische β-Naphtollösung in die Nitrosylsulfatlösung unter stetem Schwenken des Gefässes in starkem Strahle ein. Man schreitet nun zu der zweiten Portion u. s. w., indem man von Zeit zu Zeit das bereits zusammengegossene durchschüttelt. Die Bildung des Nitrosokörpers erfolgt nicht momentan. Es scheiden sich zuerst weisse Schuppen (β-Naphtol) aus, welche dann eigenthümlich schmutzig, flockig und grün werden. Beim weiteren Schütteln nehmen die grünen Flocken eine gelbe Farbe und entschieden krystallinische Beschaffenheit an. Das erfordert 15 – 20 Minuten. Vollständig scheidet sich das Nitrosonaphtol erst bei längerem Stehen (über Nacht) aus. Man filtrirt ab, wäscht mit Wasser aus und trocknet auf porösem Porzellan. 40 g β-Naphtol geben etwa 50 g des lufttrocknen Rohproduktes. Dasselbe wird in ½ L Alkohol heiss gelöst, filtrirt und mit einer genügenden Menge alkoholischen Natrons in der Siedehitze versetzt[3]). Es scheidet sich momentan das grüne, feinkörnige, krystallinische Natriumsalz aus. Nach dem Erkalten filtrirt man ab, wäscht mit kaltem Alkohol aus, bringt die grüne Masse in einen geräumigen Kolben, giebt etwa ½ L Wasser hinzu, entfernt den Ueberschuss an Natronlauge durch Salzsäure bis zur beginnenden Ausscheidung des freien Nitrosonaphtols und setzt dann Kalilauge bis zur Lösung hinzu. (Das Natriumsalz wird von kaltem Wasser auch bei Gegenwart von wenig freier Natronlauge schwer aufgenommen.) Nach einiger Zeit filtrirt man die olivenbraune Lösung ab und versetzt das Filtrat mit Salzsäure. Das freie Nitrosonaphtol scheidet sich jetzt in Form feiner, gelber, wasserhaltiger Nadeln aus. Der Niederschlag nimmt

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 189, 145.

[2]) Die Kühlung mit Eis wurde bereits bei sonst ganz analoger Darstellung von β-Nitroso-α-naphtol aus α-Naphtol von Worms (diese Berichte XV, 1813) empfohlen.

[3]) Stenhouse und Groves erhielten durch Versetzen einer alkoholischen Lösung des rohen α-Nitroso-β-naphtols mit Natronlauge kein befriedigendes Resultat.

aber bei weiterem Stehen bräunliche Farbe an, und es gesellen sich braune, wohl ausgebildete Nadeln hinzu. Bringt man nun das ganze auf das Filter und wäscht aus, so bekommt man zwei Schichten. Die braunen Nadeln sinken stets zu Boden, die reingelbe Verbindung bleibt dann oben. Näher untersucht erwiesen sich die braunen Nadeln ebenfalls als das α-Nitroso-β-naphtol. Beim Wiederholen der beschriebenen Reinigung tritt die Erscheinung nicht mehr ein, und das gesammte ausgeschiedene Nitrosonaphtol bleibt nun reingelb. Die Ursache der besseren Krystallisation des sich bräunenden Theiles sei vorläufig dahingestellt. Die Ausbeute an reinem Nitrosonaphtol beträgt etwa 75 pCt. des angewendeten β-Naphtols (Stenhouse und Groves erhielten etwa 50 pCt.).

Das erste alkoholische Filtrat des Natriumsalzes scheidet, mit dem 4 — 5fachen Volumen Wasser versetzt, auf Zusatz von Salzsäure amorphe, blaue Flocken aus. Dieselben tragen den Charakter einer Säure; sie lösen sich, wenn auch unvollständig, in Alkalien auf und fallen mit Säuren wieder aus. Baryumchlorid schlägt aus einer solchen alkalischen Lösung braune Flocken nieder.

Zu den bereits von Fuchs[1]) und Stenhouse und Groves[2]) citirten Eigenschaften des α-Nitroso-β-naphtols füge ich hinzu, dass dasselbe im reinen Zustande leicht und vollständig mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Unrein verharzt dasselbe zum grössten Theil beim Kochen mit Wasser und nur eine geringe Menge geht in die Vorlage über, worin es sich sofort in Form reingelber, lockerer Nadeln, von dem Schmelzpunkt 106°, ausscheidet.

α-Nitroso-β-naphtolkalium. Durch Lösen des α-Nitroso-β-naphtols in Kaliumcarbonat, Eindampfen zur Trockne und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol dargestellt. Prachtvolle, grüne, metallglänzende Blättchen. Leicht löslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol. Beim Erhitzen verpufft das Salz. Die Kaliumbestimmung ergab 18.57 pCt. Kalium (berechnet für die Formel $C_{10}H_6NO_2K$ 18.48 pCt.).

α-Nitroso-β-naphtolnatrium. Durch Fällen einer alkoholischen Lösung des α-Nitroso-β-naphtols mit alkoholischem Natron und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Aether dargestellt. Ziemlich schwer löslich in Wasser; doch einmal aufgenommen, bleibt das Salz gelöst auch beim Einengen der Lösung. Unlöslich in Alkohol und verdünnter Natronlauge. Beim Erhitzen

[1]) Diese Berichte VIII, 1026.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 189, 145.

tritt Verpuffung ein. Die Natriumbestimmung ergab 11.74 pCt. Natrium (berechnet für die Formel $C_{10}H_6NO_2Na$ 11.79 pCt.).

α-Nitroso-*β*-naphtolammonium. Versetzt man eine alkoholische Lösung des *α*-Nitroso-*β*-naphtols mit alkoholischem Ammoniak in der Wärme, so scheiden sich beim Erkalten grüne, metallglänzende Blättchen aus. Dieselben sind in ammoniakfreier Atmosphäre nicht beständig und verwittern schon beim Liegen an der Luft. Das *α*-Nitroso-*β*-naphtol löst sich in ammoniakalischem Wasser langsam mit grüner Farbe auf. Die ammoniakalische Lösung wird durch Chlorammonium niedergeschlagen. Der grüne Niederschlag (Ammoniumsalz?) lässt sich mit Chlorammonium auswaschen, wird aber von Wasser vollständig aufgenommen. Aus dem chlorammoniumhaltigen Filtrate auf Zusatz von Salzsäure scheiden sich höchstens Spuren von freiem Nitrosonaphtol aus. Kocht man das durch Chlorammonium niedergeschlagene Salz in der Flüssigkeit längere Zeit, so verwandelt sich dasselbe in das bereits von mir[1]) dargestellte Amidoderivat, welches sonst erst beim Aufkochen der ammoniakalischen Lösung im zugeschmolzenen Rohr gebildet wird. Spurenweise wird dieselbe Verbindung auch bei längerem Kochen der ammoniakalischen Lösung in offenen Gefässen (unter zeitweiligem Zusatz von Ammoniak) erzeugt. Die Gegenwart von Chlorammonium begünstigt aber diese Reaktion sehr wesentlich. Eine neutrale Lösung des Natriumsalzes wird durch Zusatz von neutral bis schwach ammoniakalisch reagirendem Chlorammonium niedergeschlagen. Die Fällung ist gelbgrün und besteht zum Theil aus freiem Nitrosonaphtol. Eine äquivalente Menge Ammoniak genügt also nicht, um das *α*-Nitroso-*β*-naphtol als Ammoniumsalz zu binden. Eigenthümlich ist das Verhalten des Ammoniumsalzes gegen Aether. Schüttelt man eine wässerig-ammoniakalische Lösung mit Aether, so gehen nur Spuren vom freien Nitrosonaphtol in die ätherische Lösung über; in Gegenwart von Salmiak aber wird das Salz ziemlich leicht von Aether zerlegt, indem die Gesammtmenge des Nitrosonaphtols in die ätherische Lösung übergeht.

α-Nitroso-*β*-naphtolsilber. Durch Fällen einer neutralen Lösung des Natriumsalzes mit einem kleinen Ueberschuss von Silbernitratlösung in der Wärme dargestellt. Rothbraunes Pulver, unlöslich in Wasser und Alkohol. Geschieht die Fällung in der Kälte oder mit einer ungenügenden Menge Silbernitrat, so scheidet sich eine grüne krystallinische Verbindung, wahrscheinlich ein Doppelsalz, aus. Die Analyse des rothbraunen Salzes ergab 37.13 pCt. Silber (die Formel $C_{10}H_6NO_2Ag$ verlangt 38.57 pCt.). Bei 130° verpufft die Substanz.

α-Nitroso-*β*-naphtolsilberammonium. Versetzt man eine heisse, alkoholische Lösung des *α*-Nitroso-*β*-naphtols mit alkoholisch-

[1]) Diese Berichte XVII, 391.

wässerig-ammoniakalischer Silbernitratlösung, so fallen feine, grüne Nädelchen aus. Dieselben enthalten ausser Silber auch Ammoniak. Die Verbindung ist beständig und verwittert nicht. Sie ist unlöslich in Wasser und Alkohol. Bei gelindem Erwärmen mit verdünnter Natronlauge entweicht Ammoniak in reichlicher Menge. Zur Analyse wurde die mit Wasser und Alkohol ausgekochte und über Schwefelsäure getrocknete Substanz angewandt. Silberbestimmungen in Portionen verschiedener Darstellungen fielen etwas schwankend aus, und zwar zwischen 24.40 und 25.77 pCt. Silber. Die Formel $C_{10}H_6NO_2Ag.C_{10}H_6NO_2NH_4$ verlangt 22.98 pCt. Es wird offenbar neben einer grösseren Menge des Doppelsalzes auch das normale Silbersalz in geringer Quantität niedergeschlagen. Die Gesammtstickstoffbestimmung ergab 8.35 pCt. Stickstoff; berechnet für die obige Formel 8.93 pCt. (Das normale Salz verlangt 5.00 pCt. Stickstoff.) Es wurde versucht, die Bestimmung des Ammoniumstickstoffs für sich auszuführen und zwar durch Austreiben des Ammoniaks mittelst Kalilauge und Auffangen der Dämpfe in titrirte Salzsäure. Dabei ergab sich aber das höchst überraschende Resultat, dass die Kalilauge nicht nur den Ammoniumstickstoff (berechnet 2.9 pCt.), sondern auch den Nitrosostickstoff als Ammoniak abspaltet. Man bekam gewöhnlich weit über 6 pCt. Stickstoff als Ammoniak, und doch war die Reaktion in keinem Falle vollendet, da bei weiterem Erhitzen weitere Ammoniakentwickelung, wenn auch langsam, stattfand. Es wurde dann die Einwirkung der Kalilauge auf freie Nitrosonaphtole beim Kochen in offenen Gefässen studirt, wobei dieselben Erscheinungen beobachtet wurden. Ich gedenke gelegentlich Ausführlicheres darüber mitzutheilen.

Saures α-Nitroso-β-naphtolsilber. Versetzt man eine alkoholische Lösung des α-Nitroso-β-naphtols in der Wärme mit alkoholischer Silbernitratlösung, so scheidet sich fast augenblicklich ein brauner, mikroskopisch-krystallinischer Niederschlag aus. Derselbe wird von heissem Alkohol fast vollständig aufgenommen und scheidet sich beim Erkalten unmittelbar aus. Nach dem Trocknen verliert aber die Verbindung die Fähigkeit, sich in Alkohol aufzulösen so gut wie vollkommen. Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab 22.22 und 22.55 pCt. Silber, 6.22 pCt. Stickstoff. (Berechnet für die Formel $C_{10}H_6NO_2Ag.C_{10}H_7NO_2$ 23.84 pCt. Silber und 6.17 pCt. Stickstoff[1]).

α-Nitroso-β-naphtolmethyläther. Durch Einwirkung von Jodmethyl auf das normale trockene Silbersalz in ätherischer Lösung

[1]) Die analogen β-Nitroso-α-naphtol-Verbindungen habe ich ebenfalls bereits erhalten. Das Silberammoniumsalz stellt braune, in Alkohol und Wasser unlösliche, das saure Silbersalz gelbe, in heissem Alkohol lösliche Kryställchen dar.

im Wasserbade dargestellt. Das Rohprodukt lässt sich am besten durch Waschen mit verdünnter Natronlauge, Trocknen und Umkrystallisiren aus heissem Ligroïn reinigen[1]). Die Ausbeute ist fast quantitativ. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aether; ziemlich löslich in heissem Wasser, schwer in kaltem Ligroïn. Aus heissem Ligroïn schiessen beim Erkalten centimeterlange, prismatische, rein gelbe Nadeln aus. Der Körper schmilzt unzersetzt bei 75°. Die Elementaranalyse ergab C = 70.55 pCt., H = 5.05 pCt., N = 7.27 pCt. (berechnet für die Formel $C_{10}H_6NO_2CH_3$ C = 70.59 pCt., H = 4.81 pCt. und N = 7.48 pCt.). In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper mit tief rother Farbe auf. Fügt man eine Lösung von β-Naphtolmethyläther in concentrirter Schwefelsäure hinzu, so tritt eine tief grüne Färbung ein. Concentrirte Natronlauge verharzt den Aether. Alkoholisches Kali bewirkt eine schmutzig grüne Färbung der Flüssigkeit und Ausscheidung grüner Flocken, welche sich durch Salzsäure braun färben.

Es wurde auch das Verhalten des α-Nitroso-β-naphtolmethyläthers gegen Ammoniak studirt. Bekanntlich gehen die Nitrophenoläther dabei unter Abspaltung der Oxyalkylgruppe in Nitramine über. Der oben genannte Nitrosonaphtoläther reagirt gegen Ammoniak in einer ganz anderen, von mir bis jetzt noch nicht aufgeklärten Weise. Beim Erhitzen mit wässerigem sowie alkoholischem Ammoniak verharzt der Körper. Lässt man die mit möglichst wenig Alkohol gelöste und mit viel Wasser milchig ausgefällte Substanz mit wässerigem Ammoniak ein paar Tage stehen, so wird der Aether verändert. Die emulsionartige Flüssigkeit nimmt zuerst eine grüne Farbe an, wird allmählich schmutzig grün, violett, dann schmutzig gelb. Zuletzt scheiden sich bräunliche Flocken aus. Der braune Körper ist völlig indifferenter Natur, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, löslich in Benzol, woraus er durch Ligroïn in Form schmutziggelber Flocken niedergeschlagen wird. Concentrirte Schwefelsäure und rauchende Salpetersäure lösen den Körper auf; Wasser scheidet daraus gelbbraune Flocken aus. Der Körper verpufft beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Die durch mehrmaliges Auflösen in heissem Benzol und Ausfällen mit Ligroïn, Auswaschen mit Alkohol und Aether gereinigte Substanz ergab C = 71.19, H = 7.05 pCt., N = I 7.38 pCt., II 7.11 pCt. (andere Darstellung). Der Körper ist äusserst schwer verbrennlich und giebt den Stickstoff erst bei starker Glühhitze vollständig (?) ab. Aus den oben angeführten Zahlen lässt sich eine Formel um so weniger ab-

---

[1]) Den von Fuchs (diese Berichte XIII, 625) beschriebenen β-Nitroso-α-naphtolmethyläther reinigte ich ebenfalls durch Umkrystallisiren aus heissem Ligroïn.

leiten, als die Reinheit der analysirten Substanz überhaupt fraglich ist. 1 g Aether gab etwa 1 g dieser Verbindung (roh).

Es wäre interessant, das Verhalten der Nitrosonaphtoläther gegen Hydroxylamin kennen zu lernen. Die Isonitrosoäther würden dabei sich anders als die Nitrosoäther verhalten müssen. Die ersteren könnten Verbindungen von der Zusammensetzung $C_{10}H_6 <^{NOCH_3}_{NOH}$, die anderen, im Falle sie gegen Hydroxylamin reagiren würden, solche der Constitution $C_{10}H_6 <^{N=NOH}_{OCH_3}$ liefern. Durch Verseifen der ersteren käme man eventuell zu dem bereits von Goldschmidt entdeckten Körper $C_{10}H_6(NOH)_2$ resp. dessen Anhydrid $C_{10}H_6N_2O$, aus der anderen könnte vielleicht die Verbindung $C_{10}H_6 <^{N=NOH}_{OH}$ erhalten werden.

β- und α-Nitroso-α-naphtol.

α-Naphtol wurde in gleicher Weise, wie bei der Darstellung des α-Nitroso-β-naphtols für das β-Naphtol angegeben ist, behandelt. Das rohe Gemisch von beiden Isomeren wurde zuerst aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Man bringt etwa ein Drittel des Rohproduktes aus 40—50 g α-Naphtol mit 2—2½ L Wasser zum lebhaften Sieden und giesst die klare Flüssigkeit ohne zu zögern durch ein Faltenfilter von dem ungelöst gebliebenen ab. Die Hauptmenge der gelösten Nitrosonaphtole scheidet sich im Filtrate in schönen, gelben Blättchen unmittelbar aus. Man filtrirt noch ziemlich heiss ab und benutzt das Filtrat zum Umkrystallisiren weiterer Antheile. Man hat diese Operation etwa 5 mal zu wiederholen, indem man nach und nach die ganze Quantität des Rohproduktes in den Kolben einträgt. Die Trennung der beiden Isomeren durch Umkrystallisiren aus Benzol geht nicht so leicht vor sich, da das schwerer lösliche α-Nitroso-α-naphtol darin noch immer ziemlich löslich ist. Ich habe deshalb die von Worms[1]) vorgeschlagene Methode durch Umkrystallisiren aus verdünnter Natronlauge auf ihre Brauchbarkeit geprüft und gefunden, dass dieselbe (wie auch Worms behauptet) rasch die Hauptmenge des β-Nitroso-α-naphtols rein zu erhalten gestattet. Da aber das Natronsalz desselben durchaus nicht in dem Maasse in der Natronlauge unlöslich ist, wie dasjenige des isomeren α-Nitroso-β-naphtols, so bleiben in der Mutterlauge neben dem α-Nitroso-α-naphtol immer noch grössere Mengen des β-Nitroso-α-naphtols zurück.

[1]) Diese Berichte XV, 1813.

Eine einfache und vollständige Trennung gestattet nun folgende Methode: Man löst das einmal aus Wasser umkrystallisirte trockene Gemisch der beiden Isomeren in heissem Alkohol auf, filtrirt ab und fügt eine genügende Menge heisser, alkoholischer Kalilösung hinzu. Der ganze Inhalt des Gefässes wird dann fast fest, indem sich ein voluminöser, gelber Niederschlag ausscheidet. Nun schüttelt man in der Wärme ordentlich durch, bis die Fällung sich durch und durch in goldbraune, krystallinische Schuppen verwandelt. Nach völligem Erkalten und einigem Stehen filtrirt man das β-Nitroso-α-naphtolkalium ab und wäscht mit kaltem Alkohol aus. Das Filtrat versetzt man mit dem 4 – 5fachen Volumen Wasser und fällt das α-Nitroso-α-naphtol mit Salzsäure aus. Dasselbe stellt so schöne, rauchgelbe, bronceglänzende Schuppen dar. Das β-Nitroso-α-naphtolkalium löst man durch zweimaliges Aufgiessen von heissem Wasser auf dem Filter selbst auf und fällt das freie Nitrosonaphtol im Filtrate mit Salzsäure aus. 20 g des Gemisches geben 15 g β- und 5 g α-Nitroso-α-naphtol.

Das α-Nitroso-α-naphtol schmilzt, wie auch Goldschmidt vor kurzem beobachtet hat, in völlig reinem Zustande unter gleichzeitiger Zersetzung bei 190°. Aus alkoholisch-ätherischer Lösung krystallisirt es in feinen, federartigen Büscheln. Mit Wasserdämpfen ist es nur spurenweise flüchtig.

Die Salze des α-Nitroso-α-naphtols sind wenig beständig und werden beim Schütteln mit viel Aether mehr oder weniger leicht zersetzt, indem freies α-Nitroso-α-naphtol in die ätherische Lösung übergeht. Alkohol wirkt ebenfalls leicht zersetzend auf die Salze mit schweren Metallen ein. Das Kalium-, Natrium-, Calcium-, Baryum- und Magnesiumsalz sind leicht löslich in Wasser. Die Alkalisalze sind auch in Alkohol leicht löslich. Reibt man α-Nitroso-α-naphtol mit Calciumhydroxyd unter Wasser zusammen, so geht das Calciumsalz in Lösung. Eine neutrale Lösung des Magnesiumsalzes, welche mir zu Doppelumsetzungen gedient hat, stellte ich durch Zusammenreiben von α-Nitroso-α-naphtol mit Magnesiumhydroxyd unter Wasser und Ausziehen der Masse mit heissem Wasser dar. Die so erhaltene gelbrothe Lösung wird durch die löslichen Salze der schweren Metalle gelb bis gelbbraun gefällt. Salzsäure regenerirt aus allen diesen Niederschlägen das α-Nitroso-α-naphtol mit Leichtigkeit. Das Ammoniumsalz ist in fester Form nicht zu erhalten. Die Lösung des Magnesiumsalzes wird durch Chlorammonium sofort niedergeschlagen. Die Fällung besteht aus reinem α-Nitroso-α-naphtol. Löst man das α-Nitroso-α-naphtol in ammoniakalischem Wasser und fügt Chlorammonium hinzu, so scheidet sich ebenfalls nur freies Nitrosonaphtol aus. Enthält die Lösung viel freies Ammoniak, so ist die Fällung keine vollständige, das Niedergeschlagene besteht aber auch in diesem

Falle nur aus freiem Nitrosonaphtol[1]). Die Darstellung der Alkalisalze in fester Form wollte mir nicht glücken. Beim Eindampfen sowohl wässeriger, wie auch alkoholischer Lösungen resultirten unreine Produkte, welche sich nicht umkrystallisiren liessen, was vielleicht bei Anwendung grösserer Quantitäten gelingen würde. Durch Versetzen alkoholischer Lösungen mit Aether resultirten ebenfalls keine reinen Fällungen. Ebenso erfolglos erwies sich das Auflösen des α-Nitroso-α-naphtols in Alkalicarbonaten, Eindampfen zur Trockne und Ausziehen mit Alkohol. Eine einigermaassen ansehnliche Krystallisation bekommt man beim freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung; doch liess dieser Weg, da die Krystallisation erst nach dem Verdunsten des Alkohols eintritt, bei den zur Verfügung stehenden geringen Mengen ebenfalls keine befriedigende Reinigung zu.

Versetzt man die auf oben beschriebene Weise dargestellte neutrale Magnesiumsalzlösung mit Silbernitrat, so erstarrt der ganze Inhalt des Gefässes zu einer rothbraunen Gallerte. Es lag offenbar ein Silbersalz vor. Um dasselbe behufs weiterer Verarbeitung auf den Methyläther des α-Nitroso-α-naphtols greifbar zu machen, schüttelte ich die Gallerte mit Kaliumsulfat- und fügte dann eine völlig neutrale Baryumnitratlösung unter Umrühren hinzu. Das Silbersalz wurde durch das niedergeschlagene Baryumsulfat umhüllt und vollständig mit niedergerissen. Der Niederschlag filtrirt sich leidlich und lässt sich auswaschen. Nach dem Trocknen wird derselbe mit Jodmethyl in benzolischer Lösung in der Kälte stehen gelassen. Nach einigen Stunden ist die Reaktion vollendet. Man filtrirt und destillirt das Benzol ab. Die resultirende, gelbe, krystallinische Masse wird mit verdünnter Natronlauge gewaschen und das Rohprodukt dann aus Petroleumäther mehrmals umkrystallisirt. Der so gereinigte α-Nitroso-α-naphtolmethyläther schmilzt unzersetzt bei 98—100°, doch kann der Schmelzpunkt nach weiterer Reinigung vielleicht etwas höher zu liegen kommen. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w., unlöslich in Wasser. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit schwach gelber Farbe auf.[2]) Aus Aether krystallisirt die Substanz in langen, schön ausgebildeten Nadeln. Die Menge der erhaltenen Substanz reichte nicht zur Elementaranalyse

---

[1]) Das Ammoniumsalz des β-Nitroso-α-naphtols verhält sich dem des α-Nitroso-β-naphtols gegen Chlorammonium ganz analog, nur bildet sich auch bei längerem Kochen des mit Chlorammonium niedergeschlagenen Salzes in der Flüssigkeit kein Amidokörper und beim Erkalten krystallisirt das reine Ammoniumsalz (in schönen braunen Nadeln) wieder aus.

[2]) Der von Fuchs (diese Berichte VIII, 625) beschriebene β-Nitroso-α-naphtolmethyläther löst sich, wie ich beobachtet habe, in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv rother Farbe auf.

aus. Die Ausbeute an Aether war keine befriedigende, doch mag der Grund dafür vielleicht darin liegen, dass die nicht besonders getrocknete Verdünnungsflüssigkeit aus dem Silbersalz freies α-Nitroso-α-naphtol regenerirte, bevor ersteres mit dem Jodmethyl in Reaktion trat. Ich beabsichtige nächstens einen Versuch in ligroinischer Lösung anzustellen.

Alle drei Nitrosonaphtole lösen sich in einfach kohlensauren Alkalien mit Leichtigkeit auf. Leitet man in eine solche Auflösung Kohlensäure ein, so scheidet sich die Säure quantitativ aus. Beim Erhitzen dieser sauren Alkalicarbonatlösung mit dem darin suspendirten Nitrosonaphtol tritt, wie es zu erwarten war, wieder eine vollständige Auflösung ein.

Interessant ist das Verhalten einer alkoholischen Lösung von α-Nitroso-β- und β-Nitroso-α-naphtol gegen Kobaltchlorür. Es resultiren dabei höchst eigenthümliche, kobalthaltige, chlorfreie Verbindungen, welche gegen concentrirte Säuren, Alkalien, Oxydations- und Reduktionsmittel beständig sind und das Kobalt erst beim Digeriren mit Schwefelammonium unter gleichzeitiger Reduktion des organischen Restes abgeben. Das nähere darüber gedenke ich gelegentlich mittheilen zu können.

α-Nitroso-α-naphtol ist nicht im Stande, gegen Kobaltchlorür in demselben Sinne zu reagiren.

Einwirkung des Ammoniaks auf α-Nitroso-β-naphtol.

Beim Erhitzen des α-Nitroso-β-naphtols mit Ammoniak im zugeschmolzenen Rohre wird, wie ich bereits gezeigt habe[1]), Stickstoff aufgenommen unter gleichzeitiger Wasserabspaltung nach der Gleichung:

$$C_{10}H_7NO_2 + NH_3 = C_{10}H_8N_2O + H_2O.$$

Unter Annahme der alten Constitutionsformel der Nitrosonaphtole fasste ich die entstehende Verbindung als Nitrosoamidonaphtalin, $C_{10}H_6(NO)(NH_2)$, auf. Da aber die Nitrosonaphtole mit grosser Wahrscheinlichkeit als Chinonoxime zu betrachten sind, so erscheint die Constitution dieser Base sehr fraglich.

Die Verbindung $C_{10}H_6O.NOH$ kann gegen Ammoniak auf zweierlei Art reagiren. Entweder tritt das Hydroxyl der Oximgruppe oder der Chinonsauerstoff mit dem Wasserstoff des Ammoniaks als Wasser aus. Im ersten Falle würde man den Körper $C_{10}H_6O.N.NH_2$, im anderen die Verbindung $C_{10}H_6.NH.NOH$ erhalten. Es

---

[1]) Diese Berichte XVII, 391.

ist klar, dass der neue Körper sich ganz anders verhalten muss, je nachdem ihm die erste, zweite oder dritte Constitutionsformel zukommt. Ich habe bereits eine grössere Zahl von Derivaten dieses Körpers dargestellt, wie Salze, Produkte der Einwirkung der salpetrigen Säure, Reduktions- und Oxydationsprodukte. Die Untersuchung ist leider zur Zeit noch nicht so weit, dass ich daraus bestimmte Schlüsse ziehen könnte. Ich gedenke auch das Verhalten dieses Körpers gegen Hydroxylamin zu untersuchen.

Berlin, im Oktober 1884.

---

552. Gerhard Krüss: Einige Beobachtungen über die höheren Sauerstoffverbindungen des Kupfers.

[Mittheilung aus dem chem. Labor. d. Akad. d. Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 3. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im letzten Hefte dieser Berichte [1]) veröffentlichte R. Haass seine Untersuchungen »über Peroxyde in der Zinkmagnesium-Gruppe«, und spricht am Schluss derselben seine Absicht aus, auch noch die Thénard'schen Peroxyde des Kupfers und Nickels einer neuen Bearbeitung zu unterwerfen.

Ich theile hier die Resultate mit, welche ich vor einiger Zeit bei dem Studium der höheren Sauerstoffverbindungen des Kupfers erhielt, da dieselben Hrn. R. Haass beim weiteren Studium der Peroxyde vielleicht von Interesse sein könnten.

Ueber die höheren Sauerstoffverbindungen des Kupfers liegen bis jetzt nur wenige und zum Theil sich widersprechende Angaben vor. Den bisherigen Untersuchungen gemäss scheinen ein »Kupferoxyd $CuO_2 . H_2O$«, sowie kupfersaure Salze existenzfähig zu sein, welch' Letzteren entsprechend ein Kupfersäureanhydrid von der hypothetischen Zusammensetzung Cu_2O_3 in grösseren anorganischen Lehrbüchern aufgeführt wird.

Nach Thénard [2]) wird frisch gefälltes Kupferhydroxyd durch Schütteln mit einem grossen Ueberschuss einer sehr verdünnten Lösung von Wasserstoffsuperoxyd bei 0° in einen olivengrünen Körper verwandelt, von dem Thénard sagt, dass derselbe »fast noch zweimal

---

[1]) Diese Berichte XVII, 2249.

[2]) Gmelin, III, 605.

soviel Sauerstoff enthalte, als das Kupferoxyd.« W. Schmid[1]) theilt mit, dass die Bildung dieses Körpers nur dann erfolgt, wenn das angewandte Cuprisulfat eisenhaltig ist, jedoch nicht bei Anwendung reiner Kupferverbindungen. Ferner vertritt H. Watts[2]) die Ansicht, dass jener braungrüne Körper »vielleicht nicht ein höheres Oxyd des Kupfers ist, wie Thénard vermuthet, sondern ein Gemisch von Kupferoxyd mit Wasserstoffsuperoxyd«.

Dass diesem Körper die Zusammensetzung H_2CuO_3 zukommt, wurde ziemlich wahrscheinlich durch die Analyse von Swiontkowsky[3]), welcher ein braungrünes Oxyd des Kupfers erhielt, das jedoch noch 12.3 pCt. Kieselsäure — vom angewandten Wasserstoffsuperoxyd herrührend — enthielt. Er fand 12 pCt. (Differenz-) Sauerstoff, während 14.1 pCt. von $CuO_2 . H_2O$ abgegeben werden mussten, um in $Cu(OH)_2$ überzugehen. Ferner waren von Weltzien[4]) Analysen eines ähnlichen Körpers, welcher noch 10.2 pCt. Kieselsäure enthielt, ausgeführt worden, nach denen sich der durch Verlust ermittelte Sauerstoff zum Kupferoxyd zum Wasser, wie 1 : 1.21 : 1.25 verhielt, welche Zahlen nicht gerade gut für die Zusammensetzung $CuO_2 . H_2O$ sprechen, besser jedoch auf die Formel $Cu_5O_9 . 5H_2O$ stimmen. Hiernach war die Existenzfähigkeit einer Verbindung $CuO_2 . H_2O$, sowie die Annahme, dass die höchste Werthigkeit des Kupfers der Zahl 4 entspricht, immer noch zweifelhaft.

Vor Allem musste deshalb die Reindarstellung jenes olivenbraunen Körpers versucht werden. Das Wasserstoffsuperoxyd, dessen ich mich bediente, war nach der vorzüglichen Methode von Thomson[5]) dargestellt worden. Bei den angewandten Kupferverbindungen wurde besonders darauf gesehen, dass sie frei von Eisen waren.

Wurde Kupferhydroxyd mit Wasserstoffsuperoxyd bei 0° geschüttelt, so färbte sich dasselbe, wenn auch langsam, olivenbraun, so dass der oben erwähnte Einwand von W. Schmid nicht berechtigt erscheint. Setzt man dem Kupferhydroxyd eine Spur von Eisenhydroxyd hinzu, so geht die Oxydation allerdings schneller vor sich, was wohl dem Eisenhydroxyd als Sauerstoffüberträger zuzuschreiben ist.

Beim Schütteln von reinem Kupferhydroxyd mit Wasserstoffsuperoxyd war es schwer die Umsetzung vollständig zu machen; Letzteres gelang jedoch in folgender Weise.

Um eine möglichst feine Vertheilung des Kupferhydroxyds zu bewirken, wurde dasselbe durch ein Tuch in Wasser von + 1° hinein-

---

[1]) Journ. für prakt. Chemie 98, 136.
[2]) A Dictionary of chemistry by H. Watts, Vol. II, 71.
[3]) Gmelin, III, 606.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 140, 207.
[5]) Diese Berichte VII, 73.

gepresst, worauf es mit überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd [1]) fünf Tage lang unter häufigem Schütteln in der Kälte in Berührung blieb, bis in dem olivengrünen Niederschlag bei auffallendem Licht keine Kügelchen von Kupferhydroxyd mehr zu erkennen waren. Der Niederschlag hatte während der letzten Zeit des Schüttelns eine krystallinische Struktur angenommen. Derselbe wurde bei 0° abfiltrirt, mit kaltem Wasser und hierauf mit Alkohol und Aether von 0° gewaschen, letzterer im Vacuum bei gleicher Temperatur entfernt. Das erhaltene trockene Produkt war bei Zimmertemperatur beständig und lieferte bei der Analyse folgende Resultate:

In 100 Theilen wurden gefunden:

	I.	II.	Mittel
CuO	68.25	68.49	68.37 pCt.
H_2O	17.10	16.99	17.04 »
O (Differenz)	14.65	14.52	14.59 »

Aus den erhaltenen Procentzahlen ergiebt sich folgendes Atomverhältniss für die einzelnen Elemente:

			Abgerundet		
H	1.89	1.00	1.0	oder	2 pCt.
Cu	0.862	0.46	0.5	»	1 »
O	2.721	1.44	1.5	»	3 »

Die Zusammensetzung dieses Körpers ist also $CuO_2 . H_2O$ oder H_2CuO_3. Feucht zersetzt derselbe sich bei einer Temperatur über + 6° leicht, trocken ist er jedoch sehr beständig, kann Monate lang ohne Zersetzung aufbewahrt werden und verändert zehn Stunden auf 170° erhitzt seine Farbe nicht; erst bei 180° zerfällt er in schwarzes Kupferoxyd. Diese Beständigkeit in der Wärme widerlegt wohl auch die Annahme Watt's (l. c.), dass das H_2CuO_3 nur eine Molekularverbindung, beziehungsweise ein Gemisch von Kupferoxyd und Wasserstoffsuperoxyd sei.

Eine Anzahl von Analysen zeigte ferner, dass das Kupferhydroxyd um so mehr Sauerstoff aufnahm, je länger dasselbe mit Wasserstoffsuperoxyd geschüttelt wurde, bis es — wie oben erwähnt — erst nach fünftägiger Behandlung vollständig in H_2CuO_3 übergeführt war. Die durch kürzere Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd erhaltenen Substanzen waren nur Gemische von $Cu(OH)_2$ und H_3CuO_3.

Nach diesen Erfahrungen scheint mir die Annahme recht wahrscheinlich zu sein, dass die von R. Haass (l. c.) beschriebenen Peroxyde des Zinks (Zn_5O_8, Zn_3O_5) und Cadmiums (Cd_5O_8, Cd_4O_7, Cd_3O_5)

---

[1]) Diese Reaktion gelingt, entgegen den Angaben Thénard's (l. c.), sowohl mit verdünntem, wie mit concentrirtem Wasser.

nur Gemische der Oxyde ZnO und CdO mit den Peroxyden ZnO_2 und CdO_2 sind, und dass dieselben bei längerer Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd noch mehr Sauerstoff aufzunehmen im Stande sind. Betrachtet man z. B. die Zinkperoxyde, welche R. Haass durch Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd auf Zinkhydroxyd erhielt, in Bezug auf die Zeit, welche zu ihrer Bildung verwendet wurde,

	Nach 1stündigem Stehen der Mischung	Nach 24stündigem Stehen der Mischung	Nach 2tägigem Stehen der Mischung
bildet sich	$Zn_2O_{3.16}$	$Zn_2O_{3.20}$	$Zn_2O_{3.34}$

so sieht man, dass mit Zunahme der Einwirkungsdauer des Wasserstoffsuperoxyds der Sauerstoffgehalt der resultirenden Substanzen steigt. Man muss deshalb wohl das Wasserstoffhyperoxyd ziemlich viel länger auf die betreffenden Zink- und Cadmiumverbindungen einwirken lassen, als R. Haass dieses that, um zu Körpern von constanter Zusammensetzung, vielleicht $ZnO_2(H_2ZnO_3)$ und $CdO_2(H_2CdO_3)$ zu gelangen.

Bemerken möchte ich ferner, dass zwischen dem Kupferoxyd und dem Kupferperoxyd eine Uebergangsstufe zu existiren scheint. Man erhält dieselbe, wenn man Kupferhydroxyd, welches in Wasser von $+ 7^0$ aufgeschwemmt ist, mit einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd von $+ 7^0$ behandelt. Der Niederschlag ist grasgrün, konnte jedoch wegen seiner grosssen Zersetzbarkeit nicht analysirt werden. Steigt die Temperatur auf $8-9^0$, so bildet sich wieder Kupferhydroxyd, kühlt man auf 6^0 ab, so tritt Bräunung ein und Kupferperoxyd beginnt sich zu bilden.

Es seien schliesslich kurz noch einige Beobachtungen über andere höhere Oxyde des Kupfers erwähnt.

Nach Chlodnew[1]) und O. Löw[2]) ist Kupferoxyd in concentrirter Kalilauge, wie auch in geschmolzenem Kaliumhydroxyd etwas mit blauer Farbe löslich. Eine möglichst blaue Schmelze erhielt ich, wenn in 180 g geschmolzenem Kaliumhydroxyd 2 g Kupferoxyd aufgelöst wurden, was unter lebhaftem Aufwallen der Flüssigkeit geschah. Löst man die Schmelze in Wasser von 18^0, so erhält man eine blaue Flüssigkeit, welche sich zum kleineren Theile zersetzt und einen Niederschlag ausscheidet, welcher theils aus schwarzem Kupferoxyd, theils aus einem gelben Körper besteht. Die blaue Lösung ist beim Kochen beständig, wird jedoch beim Schütteln mit schwarzem Kupferoxyd oder mit Bleioxyd entfärbt, ebenso auf Zusatz der Lösungen von Baryum-, Calcium-, Magnesium-, Aluminium-, Chrom-, Eisen-,

[1]) Journ. für pr. Chemie 28, 217.
[2]) Zeitschr. f. anal. Chem. 9, 463.

Cobalt-, Nickel- u. s. w. Salzen. Zink- und Quecksilberoxyd entfärben die Flüssigkeit nicht.

Löst man die blaue Schmelze jedoch in Wasser von 0°, so scheidet die entstehende blaue Flüssigkeit einen Niederschlag ab, welcher zuerst olivenbraun ist, dann rosenroth[1]), hierauf bräunlichgelb, braunroth und schliesslich gelb wird. Dieser Körper ist schwer rein und in einer Menge, welche für eine Analyse genügt, zu erhalten. Er giebt die Reaktionen der höheren Oxyde und enthält kein Kalium.

Dasselbe höhere Oxyd des Kupfers erhält man durch Mischen von fein vertheiltem Kupferoxyd mit geschmolzenem reinen Chlorkalium oder Chlornatrium. Leider verwandeln 300 g Chlorkalium nicht mehr als ca. 0.05 g Kupferoxyd in jenes gelbe Peroxyd, trotzdem die Masse mehrere Tage hindurch unter günstigem Luftzutritt geschmolzen wurde. Aus letzterer Reaktion geht hervor, dass dieses Peroxyd des Kupfers kein Wasser enthält. Es sieht ebenso aus, wie jener gelbe Niederschlag, welchen man nach Brodie[2]) durch Natriumhyperoxydlösung in Kupferoxydsalzlösungen erhält.

Nach obigen Untersuchungen giebt es mehrere höhere Sauerstoffverbindungen des Kupfers; sicher festgestellt ist die Existenz eines H_2CuO_3, wonach wir die höchste Werthigkeit des Kupfers durch die Zahl 4 ausdrücken müssen.

---

[1]) Es ist dieselbe Farbe, welche die sogenannten »kupfersauren Salze« haben. Diese erhält man nach W. Crum (Ann. Chem. Pharm. 55, 213) und Krüger (Pogg., Annalen 62, 445) durch Einleiten von Chlor in Kupferoxydsalzlösungen, in denen überschüssiger Kalk oder Baryt aufgeschlemmt sind. Es ist nothwendig hinzuzufügen; die »sogenannten kupfersauren Salze, da bis jetzt nur bestimmt werden konnte, dass in jenen rothen Verbindungen sich Kupfer zu Sauerstoff wie 2 : 3 verhalten, jedoch noch nicht, dass Cu_2O_3 mit dem Kalk resp. Baryt (mit Strontian beobachtete ich dieselbe Reaktion) chemisch verbunden und nicht mechanisch gemischt ist. Es ist mindestens ebenso berechtigt zu sagen, dass jener rothe Körper ein höheres Oxyd des Kupfers von der Formel Cu_2O_3, welches ja nach seiner Vertheilung bald heller, bald dunkler roth erscheint, als dass er ein kupfersaures Salz ist. wie dieses in grösseren anorganischen Lehrbüchern angeführt ist.

[2]) Lond. R. Soc. Proc. XII, 209.

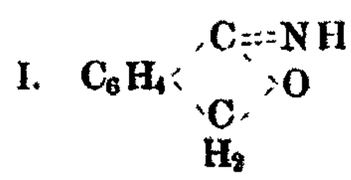
553. C. Graebe: Ueber Reduktion von Phtalimid und Phtalid.

(Eingegangen am 5. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

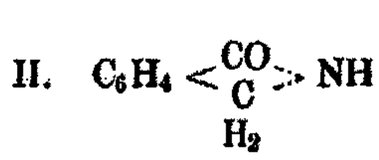
Die interessante Abhandlung von Wislicenus[1]) über die Reduktion des Phtalsäureanhydrids und speciell das dabei beobachte Auftreten von Phtalid veranlassen mich, einige Resultate mitzutheilen, zu denen ich beim Reduciren des Phtalimids gelangt bin. Ich habe diese Versuche im Anschluss an diejenigen ausgeführt, welche Amé Pictet und ich[2]) kürzlich über eine Base aus Methylphtalimid veröffentlicht haben.

Durch Zinn und Salzsäure wird Phtalimid ziemlich leicht in eine Base verwandelt, deren Analyse zu der Formel C_8H_7NO führt. Eine Dampfdichtebestimmung zeigt, dass dieselbe auch der Molekulargrösse entspricht. Die Base ist in Alkohol, Aether, Chloroform und heissem Wasser sehr leicht, weniger in kaltem Wasser löslich. Sie krystallisirt in Nadeln oder Säulen, schmilzt bei 150° und destillirt bei 337° (Thermometer nicht ganz in Dampf, Bar. = 730 mm). Mit den Wasserdämpfen ist sie nicht merklich flüchtig.

Die neue Base ist ihrer Zusammensetzung nach Phtalimid, in dem ein Sauerstoff durch zwei Wasserstoffe vertreten ist. Da sie sich leicht in Phtalid verwandelt und auch aus diesem Körper durch Einwirkung von Ammoniakgas bei Siedetemperatur oder durch Erwärmen mit Zinkchloridammoniak entsteht, so kann ihre Constitution wohl nur einer der beiden folgenden Formeln entsprechen:



I. $C_6H_4 < \begin{matrix} C{=}NH \\ \\ C \\ H_2 \end{matrix} > O$



II. $C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ C \\ H_2 \end{matrix} > NH$

Obwohl mir die erstere als die wahrscheinlichere erscheint, so verschiebe ich doch die nähere Untersuchung der Frage, ob der Stickstoff der Base nur mit einem Kohlenstoff oder mit beiden verbunden ist, bis zur ausführlichen Mittheilung der begonnenen Arbeit.

Die aus Phtalimid entstehende Base kann man als Phtalimidin oder der Beziehungen zum Phtalid wegen als Phtalidin bezeichnen. Ich ziehe letzteren Namen der Kürze wegen vor.

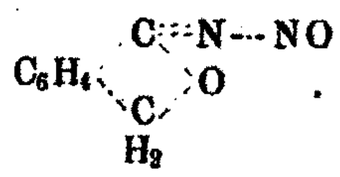
Unter den Reaktionen führe ich in dieser Notiz nur den besonders charakteristischen Uebergang des Phtalidins in eine Nitrosoverbindung und in Phtalid an. Ich werde die ausführliche Arbeit in Liebig's Annalen mittheilen.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 2178.

[2]) Diese Berichte XVII, 1173.

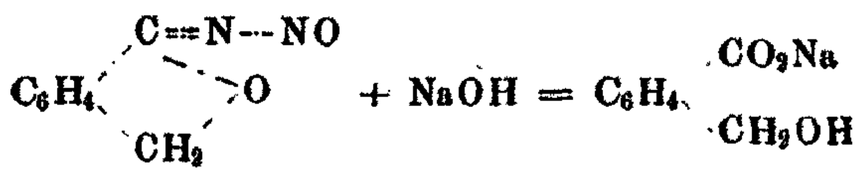
Die Nitrosoverbindung scheidet sich auf Zusatz von Natriumnitrit zu der Lösung des Phtalidins in Salzsäure in Form gelber Nadeln aus. Dieselbe ist schwer in kaltem Wasser, ziemlich reichlich in heissem Alkohol und weniger in kaltem löslich; sie schmilzt bei 156°. Mit Zugrundelegung der ersteren der beiden obigen Formeln ist ihre Zusammensetzung in folgender Weise zu veranschaulichen:



Ihr Verhalten entspricht insofern den Nitrosoderivaten, dass sie die Liebermann'sche Reaktion liefert und sich wieder in die Base, sowohl durch Reduktion wie durch Erwärmen mit Salzsäure verwandeln lässt.

Auffallend ist dagegen die Zersetzung durch verdünnte Natronlauge. Schon in der Kälte und sehr stürmisch beim Erwärmen tritt Stickstoffentwickelung ein und die Substanz löst sich auf. Aus der Lösung fällt je nach der Temperatur durch Säuren Phtalid oder Oxymethylbenzoësäure.

Die Zersetzung entspricht also folgender Gleichung:



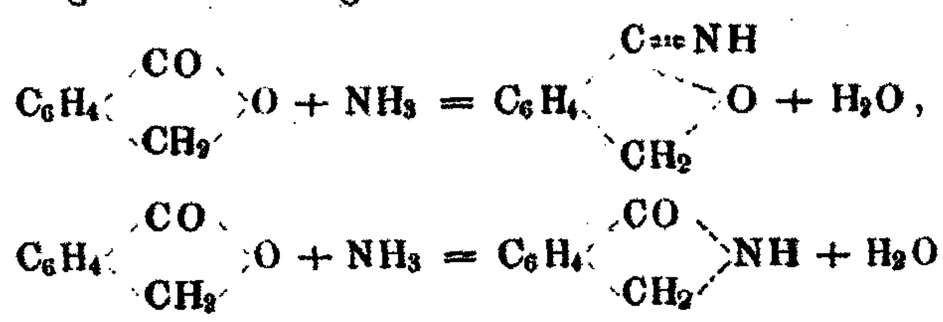
Durch eine grössere Anzahl von Versuchen ist es mir gelungen, bis zu 70 pCt. der theoretischen Ausbeute an Phtalid aus Phtalimid zu erhalten. Da letzteres quantitativ aus Phtalsäureanhydrid entsteht, so scheinen mir zur Darstellung von Phtalid obige Reaktionen das beste Verfahren zu liefern.

Ich hoffe, dass es gelingen wird, die Ausbeute noch zu steigern und da ich noch mit Versuchen in dieser Richtung beschäftigt bin, so theile ich die Darstellungsmethode des Phtalids nur in allgemeinen Zügen mit.

Phtalimid wird mit $1^3/_4$ Theilen Zinn und Salzsäure so lange erwärmt, bis alles gelöst ist, dann wird durch Zinkstreifen das Zinn ausgefällt, welches in diesem fein vertheilten Zustand vortheilhaft zu neuen Darstellungen dient. Zu der Lösung wird nach dem Filtriren Natriumnitrit und, wenn nöthig, etwas Salzsäure gegeben. Nach einigen Stunden hat sich die Nitrosoverbindung völlig ausgeschieden, welche ausgewaschen und noch feucht mit verdünnter Natronlauge übergossen und gelinde erwärmt wird. Die alkalische Lösung wird durch eine Säure gefällt und durch Destillation erhält man das Phtalid vollkommen rein.

Den Siedepunkt habe ich etwas höher wie Wislicenus, der 286.5° (corrig.) angiebt, gefunden. Ich habe ihn ganz im Dampf bestimmt und unter denselben Bedingungen mit Phtalsäureanhydrid und Benzophenon verglichen. Das Phtalid siedet bei 730 mm Druck bei 288° und bei 760 mm Druck bei 290°.

Das Phtalid wird durch Ammoniak, wie schon angeführt, in Phtalidin verwandelt. Diese Reaktion entspricht demnach einer der beiden folgenden Gleichungen:



Zu den Derivaten des Phtalidins gehört offenbar die von Hessert durch Erhitzen von Phtalid mit Anilin erhaltene Verbindung, welche als Phenylphtalidin zu bezeichnen ist.

Mit Hülfe des Phtalids ist es mir gelungen, die vollständige Reduktion von Phtalsäure in Orthoxylol zu bewerkstelligen. Phtalid wird verhältnissmässig glatt durch glühenden Zinkstaub reducirt und es entsteht als Hauptprodukt Orthoxylol. So lieferten 12 g Phtalid etwas über 5 g flüssiges Destillat, von denen 4 g zwischen 130—140° übergingen und aus Orthoxylol mit etwas Toluol bestanden. Bei Anwendung von 23 g Phtalsäureanhydrid traten dagegen beim Erhitzen mit Zinkstaub nur 4.4 g Destillat auf, welches fast ausschliesslich Toluol enthielt.

Baeyer giebt an, dass er beim Erhitzen von Phtalsäure das Auftreten von Bittermandelöl beobachtet habe, bei meinen Versuchen war die Reduktion vollständiger, aber es war, wie bei Baeyer's Versuch, eine Verbindung erhalten, die nur 7 Atome Kohlenstoff enthält. Ebenso hatte Berthelot die Phtalsäure mittelst Jodwasserstoff zu Toluol reducirt.

Genf, Universitätslaboratorium.

554. Ludwig Gattermann: Berichtigung.

(Eingegangen am 7. Nov.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In dem 14. Hefte der diesjährigen Berichte S. 2260 lenkt Hr. Schüpphaus die Aufmerksamkeit auf ein bei der Chlorirung von siedendem Toluol in einer Göttinger chemischen Fabrik in grösseren Quantitäten gebildetes, vermuthlich neues Dichlortoluol. Ich habe die Untersuchung dieses Körpers zu Ende geführt und denselben als das von Liebermann und Homeyer[1]) schon früher in einem ganz gleichen Falle erhaltene Tolantetrachlorid erkannt. Das Resultat meiner Untersuchung würde von mir ohne den eingangs erwähnten Zwischenfall nicht veröffentlicht worden sein; so aber mag dasselbe als ein weiteres bestätigendes Beispiel für die condensirende Einwirkung des Chlors auf siedende Benzolkohlenstoffe unter bestimmten vorhandenen Bedingungen dastehen.

Was die physikalischen Eigenschaften, sowie den Schmelzpunkt u. s. w. meines Tolantetrachlorids anbelangt, so befinden sie sich in voller Uebereinstimmung mit den Angaben Liebermann's. Eine Verbrennung mit Bleichromat führte zu den Zahlen:

	Berechnet für $C_6H_5 . CCl_2 . CCl_2 . C_6H_5$	Gefunden
C	52.5	52.72 pCt.
H	3.13	3.36 »

Die Chlorbestimmungen entsprechen, wie aus der Mittheilung von Schüpphaus hervorgeht, ebenfalls der procentischen Zusammensetzung des Tolantetrachlorids. Es kann demnach kein Zweifel herrschen, dass in dem fraglichen Körper wirklich Tolantetrachlorid vorliegt.

Göttingen, Universitätslaboratorium, November 1884.

---

555. A. G. Ekstrand: Ueber ein Sulfoxyd der Naphtalinreihe.

(Eingegangen am 10. Nov.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Gelegentlich der Darstellung des Naphtonitrils aus einem Gemenge von α- und β-naphtalinsulfonsaurem Kalium und Ferrocyankalium unter Benutzung des früher[2]) von mir beschriebenen Destillationsgefässes habe ich einen eigenthümlichen Körper erhalten, der bisher von den Chemikern wahrscheinlich übersehen worden ist, was bei der überaus geringen Ausbeute an dem genannten Körper nicht befremden kann.

[1]) Diese Berichte XII, 1972.
[2]) Diese Berichte XVII, S. 1600.

Bei der Umdestillirung des rohen Nitriles setzten sich aus dem höchstsiedenden Theil des Destillates weisse glänzende Krystalle ab, die gegen 102° C. schmolzen und schwefelhaltig aber stickstofffrei waren. Es stellte sich bald heraus, dass diese Krystalle ein Gemenge zweier Verbindungen enthielten, die sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol trennen liessen. Die eine trat in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 111° (uncorr.) auf; die andere in Blättern vom Schmelzpunkt 148°. Die Ausbeute war, wie oben angedeutet, sehr gering, besonders von der letztgenannten, die daher wegen Mangels an Material nicht untersucht werden konnte.

Der bei 111° schmelzende Körper war sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Aether und Benzol auch in warmem Eisessig und Alkohol. Aus einer warmen Alkohollösung schied er sich beim Erkalten in wohlausgebildeten farblosen Krystallnadeln heraus.

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_{30}H_{20}SO$	$(C_{10}H_7)_3SOH$
C	83.5	—	84.1	83.7 pCt.
H	5.1	—	4.7	5.1 »
S	—	7.9	7.5	7.4 »

Gemäss dieser Analyse hat man somit die Wahl zwischen den beiden Körpern $C_{30}H_{20}SO$ und $(C_{10}H_7)_3SOH$; die letztere Formel ist die eines Trinaphtylsulfinhydrates; mit einer solchen Auffassung stehen jedoch die Eigenschaften des Körpers nicht im Einklang; er war nämlich unlöslich in Säuren und Alkalien und die Gegenwart einer Hydroxylgruppe daher von vornherein sehr unwahrscheinlich, was noch mehr durch seine völlige Indifferenz zum Essigsäureanhydrid bestätigt wurde.

Bei einem Versuche wurde der Körper mit dem Anhydrid unter Rückflusskühler eine Stunde erhitzt, ohne eine merkbare Veränderung zu erleiden; bei einem anderen wurde er mit dem Anhydrid im zugeschmolzenen Rohr mehrere Stunden auf 140° erhitzt und doch war kein Acetat gebildet; denn beim Erkalten krystallisirte der Körper mit dem Schmelzpunkt 111° unverändert aus.

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

	Gefunden I.	II.	III.	Berechnet für $C_{30}H_{17}Br_3SO$
C	53.9	—	—	54.1 pCt.
H	2.9	—	—	2.6 »
Br	—	36.6	—	36.1 »
S	—	—	4.8	4.8 »

Diese Bromverbindung löste sich leicht in Schwefelkohlenstoff, sehr schwer dagegen in Alkohol und Eisessig.

Was die nähere Constitution des Sulfoxydes $C_{30}H_{20}SO$ anbetrifft, kommen wahrscheinlich Reste von drei Naphtalingruppen darin vor und mag es vielleicht der eigenthümlichen Reduktion eines schon vorhandenen Dinaphtylsulfons seine Entstehung verdanken, etwa im Sinne der nachstehenden Gleichung:

$$(C_{10}H_7)_2SO_2 + C_{10}H_8 = (C_{10}H_7)_2S\begin{cases} C_{10}H_6 \\ O \end{cases},$$

das heisst, es wäre ein Naphtylendinaphtylsulfoxyd. Sein Verhalten zur Chromsäure und Salpetersäure scheint in der That anzudeuten, dass der eine Naphtalinrest leicht abgespalten werden kann und daher eine besondere Stellung im Moleküle einnimmt.

Dinaphtylsulfoxyd.

Das Naphtylendinaphtylsulfoxyd wurde in Eisessig gelöst und die Lösung einige Zeit mit Kaliumdichromat erhitzt und sodann mit Wasser versetzt. Der dabei entstehende krystallinische Niederschlag wurde in Alkohol gelöst und krystallisirte beim Erkalten der concentrirten Lösung in schwach röthlichen Prismen, deren Schmelzpunkt gegen 162° (uncorr.) lag. Die Farbe der Krystalle rührte wahrscheinlich von einer Verunreinigung her, weil sie durch Umkrystallisiren schwächer wurde.

	Gefunden I.	II.	Ber. für $(C_{10}H_7)_2SO$
C	78.8	—	79.4 pCt.
H	4.8	—	4.6 »
S	—	10.9	10.6 » .

Dieses Sulfoxyd ist meines Wissens der erste bis jetzt bekannte Repräsentant der Sulfoxyde oder Thionyle in der aromatischen Reihe. Weil bei der ursprünglichen Destillation, wobei das Naphtylendinaphtylsulfoxyd sich gebildet hatte, ein Gemenge von α- und β-naphtalinsulfonsäure vorhanden war, ist es natürlich ganz unentschieden, ob die beiden Naphtylgruppen im obigen Dinaphtylsulfoxyd α- oder β-Naphtyl sind. Das mir zu Gebote stehende Material reichte eider nicht hin, um die Eigenschaften des Sulfoxydes zu erforschen.

Dinitronaphtylsulfid.

Salpetersäure übte auf das Naphtylendinaphtylsulfoxyd eine noch weitergreifende Einwirkung aus. Das Sulfoxyd,

$$(C_{10}H_7)_2S\begin{matrix}C_{10}H_6\\ \\ O\end{matrix},$$

wurde mit einer Säure von 1.21 specifischem Gewicht im zugeschmolzenen Rohre 3 bis 4 Stunden auf 130—140° erhitzt. Die erhaltene gelbe Substanz war unlöslich in Alkalien und beinahe unlöslich in Alkohol und Schwefelkohlenstoff, und wurde daher aus kochendem Eisessig umkrystallisirt; wobei sie in kleinen goldgelben Prismen vom Schmp. 230—231° (uncorr.) erhalten wurde. Die Löslichkeit in Eisessig war übrigens sehr gering, sogar beim Kochen. Die Ausbeute an dem neuen Körper schien sehr gross zu sein.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $(C_{10}H_6NO_2)_2S$
C	—	—	64.1	63.8 pCt.
H	—	—	3.7	3.2 »
N	—	7.7	—	7.4 »
S	8.9	—	—	8.5 »

Es wird schwer sein eine andere Formel den gefundenen Zahlen besser anzupassen. Immerhin beweisen die Analysen zur Genüge, dass das Naphtylendinaphtylsulfoxyd durch die Salpetersäure zerspalten und der bleibende Rest nitrirt worden ist, wobei auffälliger Weise ein nitrirtes Naphtylsulfid aus dem Oxydations- und Nitrirungsprocesse hervorgegangen ist. Unter diesen Verhältnissen wäre es natürlich von Interesse gewesen die salpetersaure Mutterlauge des Dinitronaphtylsulfides zu untersuchen, um so mehr weil beim Oeffnen des Rohres der Gasdruck sehr gering war und daher die vollständige Verbrennung der im

$$(C_{10}H_7)_2S\begin{matrix}C_{10}H_6\\ \\ O\end{matrix}$$

angenommenen Naphtylengruppe $C_{10}H_6$ nicht wohl anzunehmen sei. Beim Extrahiren der Mutterlauge mit Aether und Verdunstung des Aethers blieb ein gelbes Oel zurück, das nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte und zu weiteren Versuchen nicht hinreichte.

Die obige Untersuchung, obwohl sehr lückenhaft, hat doch die Existenz und einige eigenthümliche Verhältnisse des von mir als Naphtylendinaphtylsulfoxydes bezeichneten Körpers dargethan. Die Frage, was für Naphtylgruppen darin eingehen, wäre dadurch leicht entschieden, wenn das α- oder β-Naphtylsulfid ein mit dem obigen identisches Dinitroderivat lieferte.

Upsala, Universitätslaboratorium, November 1884.

556. M. Nencki: Ueber das Eiweiss der Milzbrandbacillen.

(Eingegangen am 10. Nov.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Erforschung der chemischen Zusammensetzung der Spaltpilze hat mich schon früher beschäftigt und ich habe gemeinschaftlich mit Hrn. Dr. Schaffer vor mehreren Jahren die Resultate unserer Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung der Fäulnissbacterien veröffentlicht [1]). Wir haben gesehen, dass die Leibessubstanz der auf zweiprocentiger Gelatine unter Zusatz von etwas Pankreassaft bei Luftzutritt gezüchteten Bacterien hauptsächlich aus Eiweiss besteht. So haben wir ihre Zusammensetzung, auf Trockensubstanz bezogen, in den verschiedenen Entwickelungsstadien wie folgt gefunden:

	I. Zoogloeamasse	II. Zoogloeamasse und Bacterien	III. Reife Bacterien
Eiweiss	85.76 pCt.	87.46 pCt.	84.20 pCt.
Fett	7.89 »	6.41 »	6.04 »
Asche	4.20 »	3.04 »	4.72 »
Cellulose und andere organische Materien	2.15 »	3.09 »	5.04 »

Die reifen von uns analysirten Bacterien waren unter dem Mikroskope durchaus homogen und gestützt auf die letzthin publicirten Untersuchungen von Berthold Bienstock [2]), wonach die Eiweissfäulniss durch eine ganz specifische Bacillenspecies bewirkt werde, bin ich der Ansicht, dass die von uns analysirten Stäbchen nur eine Species und kein Gemenge mehrerer waren.

Im verflossenen Sommer habe ich diese Untersuchungen von Neuem aufgenommen. Unter Benutzung der Reinkulturmethoden habe ich zunächst Milzbrandbacillen völlig frei von anderen Mikroorganismen gezüchtet. Für diese Culturen im kleinen Maassstabe haben sich als sehr zweckmässig Reagenzröhrchen von etwa 12—15 cm Länge und nebenstehender Form (siehe Zeichnung) erwiesen. Das obere Ende des Röhrchens (*A*) ist ein wenig verjüngt und wird mittelst darauf aufgeschliffenen offenen Aufsatzes (*B*) geschlossen. Das enge Röhrchen (*c*) des Aufsatzes wird lose mit Glaswolle gefüllt und so der

[1]) Journ. f. prakt. Chem. N. F. Bd. 20, S. 443, 1879.
[2]) Zeitschr. f. klinische Medicin. Bd. VIII, Heft 1 u. 2.

Zutritt fremder Organismen verhindert. Man hat hiebei, gegenüber den mit Watte verschlossenen Sterilisirröhrchen einen doppelten Vortheil; denn erstens kann nicht allein die Nährflüssigkeit ausgekocht, sondern auch das trockene Röhrchen auf beliebig hohe Temperatur erhitzt werden. Sodann aber beim Ueberimpfen wird einfach der Deckel abgehoben, wobei nicht, wie bei den mit Watte verschlossenen Reagenzröhrchen einzelne Fasern des an die Glaswand angetrockneten oder angebrannten Wattepfropfens haften bleiben. Aus diesen Culturröhrchen wurden die reinen Anthraxbacillen in ebenso construirte, mit der sterilisirten Koch'schen Nährpeptongelatine gefüllte Kolben von 1.5 — 2 L Inhalt übergeimpft. Bei der Temperatur von 37—39° C. und Luftzutritt war die Vermehrung der geimpften Bacillen eine sehr intensive. Anfangs an der Oberfläche der Flüssigkeit, wurde sie hernach in allen Schichten trübe und nach drei Wochen hörte die Vermehrung völlig auf. Die Nährlösung wurde ganz klar und die Anthraxbacillen, oder eigentlich wie die nachherige mikroskopische Besichtigung gezeigt hat, nur die Sporen derselben, setzten sich in reichlicher Menge zu Boden, so dass ich aus drei Culturkolben mehrere Gramm der frischen Sporen erhielt.

Wie die oben mitgetheilten Analysen zeigen, besteht die Leibessubstanz der trockenen Fäulnissbacterien mehr als wie zu 84 pCt. aus Eiweisssubstanzen. Die wichtigste unter ihnen, mehr wie 90 pCt. der Gesammtmenge betragend, war die von uns mit dem Namen Mykoproteïn bezeichnete Substanz, die den Fäulnissbacterien durch 0.5 procentige Kalilösung entzogen werden kann.

Das Mykoproteïn ist in Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren leicht löslich, wird aber aus seinen sauren Lösungen schon durch geringen Zusatz von Kochsalz gefällt — ein für Mykoproteïn besonders charakteristisches Verhalten. — Die Elementaranalysen dieses Eiweissstoffes ergaben 52.32 pCt. Kohlenstoff, 7.55 pCt. Wasserstoff, 14.75 pCt. Stickstoff und 25.38 pCt. Sauerstoff. Das Mykoproteïn enthält keinen Schwefel und keinen Phosphor.

Es war zu erwarten, dass die Milzbrandbacillen, die den Fäulnissbacillen morphologisch und auch bezüglich der Art der Vermehrung sehr ähnlich sind, in ihrer chemischen Zusammensetzung quantitativ wohl einige Verschiedenheiten zeigen werden, dass aber auch chemisch

qualitative und leicht kenntliche Unterschiede zwischen den beiden Spaltpilzarten vorhanden seien, habe ich durchaus nicht vermuthet. Als ich aus den Milzbrandsporen das Mykoproteïn darstellen wollte, habe ich zu meiner Verwunderung gesehen, dass davon nur Spuren in den Anthraxsporen enthalten waren. Dagegen wird die Hauptmenge der Proteïnsubstanzen der Anthraxbacillen von einem eigenthümlichen Eiweissstoff gebildet, der in seinem chemischen Verhalten einerseits mit den Pflanzencaseïnen, andererseits mit den thierischen Schleimstoffen Aehnlichkeit hat. Der Eiweisskörper des Anthrax, in Alkalien leicht löslich, ist in Wasser, Essigsäure und verdünnten Mineralsäuren gänzlich unlöslich. Der durch Säure aus alkalischer Lösung in weissen Flocken abgeschiedene Körper, abfiltrirt und ausgewaschen, löst sich in Essigsäure und verdünnter Salzsäure selbst in der Wärme nicht. Auch seine procentische Zusammensetzung ist, wenn aus der mit dem geringen Material ausgeführten Kohlen- und Wasserstoff-Bestimmung der Schluss berechtigt ist, von der des Mykoproteïns verschieden. Dagegen enthält dieser Eiweisskörper, den ich mit dem Namen Anthraxproteïn bezeichnen will, ebenso wie das Mykoproteïn keinen Schwefel. Als 0.4568 g der Substanz mit Salpetersäure oxydirt wurden, erhielt ich nach Zusatz von Baryumchlorid und 24stündigem Stehen kein Barymsulfat. Dieser Umstand ist insofern von Interesse, als daraus hervorgeht, dass für das lebendige, protoplasmatische Eiweiss der Gehalt an Schwefel nicht nothwendig ist. Ich bin gegenwärtig mit Bereitung von Milzbrandbacillen in grösseren Mengen beschäftigt, um sowohl ihre näheren Bestandtheile zu bestimmen, als wie auch diese ihnen eigenthümliche Eiweissubstanz genauer zu untersuchen.

Dass dieser Eiweisskörper wirklich aus reinen Milzbrandbacillen abstammte, habe ich mich durch Ueberimpfen der erhaltenen Sporen auf sterilisirte Nährgelatine überzeugt. Die darauf gewachsenen Bacillen waren ganz homogen, ohne jede Beimengung anderer Organismen. Auch Mäuse und Meerschweinchen mit den Sporen geimpft, gingen, wie die nachherige Section zeigte, an Milzbrand zu Grunde.

Unsere chemischen Untersuchungsmethoden der Spaltpilze sind sehr unvollkommen und mittelst ihrer können wir nur grobe Unterschiede erkennen, namentlich wie im vorliegendem Falle, wo grössere Mengen des reinen Materials schwer zu beschaffen sind. Ein solcher wesentlicher Unterschied wird durch die oben mitgetheilte Beobachtung, wonach das die Leibessubstanz der Milzbrandbacillen bildende Eiweiss von dem der Fäulnissbacillen verschieden ist, festgestellt. Ich zweifle nicht daran, dass sobald das Material zugänglicher und die Untersuchungsmethoden mehr vervollkommnet sein werden, anscheinend morphologisch ganz gleiche Species chemisch und physiologisch sehr wesentliche Unterschiede zeigen werden. Wir werden dann wissen, warum die eine Species der Spaltpilze für den thierischen Organismus un-

schädlich ist, während eine andere, anscheinend ihr ganz ähnliche, eine Reihe von Krankheitserscheinungen hervorruft. Zweifellos müssen die Letzteren wegen des chemischen Baues ihrer Leibessubstanz im Kampfe mit den thierischen Zellen Vorzüge besitzen. Aber auch für die Wahl des angegriffenen Gewebes, z. B. Haut, Lunge, Darm, worin sich der betreffende pathogene Spaltpilz localisirt, wird die chemische Beschaffenheit seiner Leibessubstanz maassgebend sein. Von diesen Gesichtspunkten aus verdient die schon früher in meinem Laboratorium von Dr. Szpilmann [1]) ausgeführte Untersuchung über das Verhalten der Milzbrandbacillen in Gasen viel mehr Berücksichtigung, als ihr zu Theil geworden ist. Dr. Szpilmann sah, dass Luft und noch besser reiner Sauerstoff Vermehrung der Milzbrandbacillen, ebenso wie der Fäulnissbacillen beschleunigt. Ozon dagegen tödtet die Letzteren, während die Milzbrandbacillen darin leben und sich vermehren.

Diese Widerstandsfähigkeit gegen Ozon und aller Wahrscheinlichkeit nach auch gegen den in den Geweben freiwerdenden atomistischen Sauerstoff ist jedenfalls eine der maassgebenden Ursachen ihrer pathogenen Natur, wenn auch nicht ausschliesslich, denn z. B. Hunde sind gegen Milzbrand refractär. Besonders giftig wirkende Produkte entstehen bei dem Lebensprocess der Milzbrandbacillen nicht. Die von den Milzbrandsporen abfiltrirte, klare, alkalisch reagirende Flüssigkeit enthält noch ziemlich viel gelöstes Anthraxproteïn, das durch Essigsäurezusatz daraus abgeschieden werden kann. Ich habe von dieser Flüssigkeit zwei Kaninchen je 5 ccm unter die Haut injicirt, ohne irgend welchen Schaden für die Thiere. Bekanntlich sind die Milzbrandbacillen aërobiotisch und gehen bei Sauerstoffausschluss zu Grunde. In den meisten Fällen ist die Menge der Bacillen im Blute und den Organen, namentlich aber der Lunge an Milzbrand verendeter Thiere eine so kolossale, dass wiederholt die Ansicht ausgesprochen wurde, ihre schädliche Wirkung auf den Organismus beruhe hauptsächlich in der Sauerstoffentziehung. Ich habe mittelst der von mir und N. Sieber in Pflüger's Archiv für Physiologie Bd. 31, S. 319 beschriebenen Methode, die physiologische Oxydation zu messen, bei Kaninchen im gesunden Zustande und nach der Infection mit Milzbrand die Menge des nach der Eingabe von 1 g Benzol ausgeschiedenen Phenols bestimmt; jedoch unter dem Einflusse von Milzbrand keine wesentliche Abnahme des gebildeten Phenols gefunden. Oefters findet man übrigens bei der Sektion von an Milzbrand gestorbener Thiere die Anzahl der Bacillen im Blute und den Organen ganz minim.

Die vorhandenen Analysen der Spaltpilze sind sehr spärlich; aber schon aus den bis jetzt ermittelten Thatsachen geht hervor, dass

---

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 4, S. 350.

weder im Thier- noch im Pflanzenreiche eine so riesige Verschiedenheit bezüglich der chemischen Zusammensetzung der Leibessubstanz morphologisch nahe verwandter Organismen vorhanden ist, wie gerade bei den Spaltpilzen. Wie verschieden ist z. B. die Zusammensetzung der Essigmutter, die aus einer zähen Gallerte mit eingebetteten kurzen Stäbchen besteht, von der der Fäulnissbacterien. Nach den Analysen von Loew[1]) enthält die Essigmutter 98.3 pCt. Wasser und 1.7 pCt. Trockensubstanz und in der Letzteren 3.37 pCt. Asche und nur 1.82 pCt. Stickstoff, woraus v. Nägeli für die Essigmutterzellen etwa 12.6 pCt. aschefreie Stickstoffsubstanz, 84 pCt. aschefreie Cellulose (Pilzschleim) und 3.4 pCt. Asche berechnet.

Bern im November 1884.

---

557. Carl Hell u. Ad. Ritter: Ueber die Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf Wurmsamenöl.

II. Mittheilung.

(Eingegangen am 11. November.)

Im Anschluss an unsere, im 13. Hefte dieser Berichte veröffentlichten Untersuchungen über die Einwirkung des Chlorwasserstoffs auf Wurmsamenöl theilen wir in Folgendem die Resultate mit, welche wir bei der analogen Einwirkung des Brom- und Jodwasserstoffs auf Wurmsamenöl erhalten haben.

II. Einwirkung von Bromwasserstoff auf Wurmsamenöl.

In 100 g Wurmsamenöl wurde unter beständiger Abkühlung durch kaltes Wasser gasförmige Bromwasserstoffsäure, welche in bekannter Weise durch Einwirkung von Brom auf Phosphor und Wasser erhalten und durch Chlorcalcium getrocknet wurde, eingeleitet. Das Wurmsamenöl färbt sich in dem Maasse als es Bromwasserstoff aufnimmt dunkler und bald scheidet sich an den Gefässwandungen eine weisse Krystallmasse ab, welche aber bei weiterer Bromwasserstoffzufuhr wieder verschwindet.

Unterbricht man die Bromwasserstoffentwicklung, wenn die Krystallbildung sich zeigt, so lässt sich durch rasches Absaugen in der

---

[1]) Vergl. C. v. Nägeli, Theorie der Gährung. München 1879.

Kälte eine weisse Krystallmasse erhalten, die sich an der Luft rasch gelb und braun färbt und dann zu einer braunen schmierigen Masse zerfliesst. Der Schmelzpunkt liegt, soweit es sich bei der Unbeständigkeit des Produktes ermitteln liess, zwischen 33—35°.

Eine Brombestimmung ergab 36.45 pCt. Br.

Die Formel $C_{10}H_{18}OHBr$ verlangt 34.04 pCt. Br.

Der kleine Ueberschuss an Brom erklärt sich leicht dadurch, dass es ausserordentlich schwierig ist, den Process im richtigen Moment zu unterbrechen und die weitergehende Einwirkung des Bromwasserstoffs vollständig zu verhindern.

Alle Eigenschaften der Verbindung deuten jedoch darauf hin, dass sich auch hier das dem Chlorwasserstoffadditionsprodukt entsprechende Bromwasserstoffadditionsprodukt gebildet habe. Dasselbe ist nur viel leichter zersetzbar und wird sogar schon in einer Kältemischung durch überschüssigen Bromwasserstoff unter Wasserabspaltung weiter verändert.

Leitet man den Bromwasserstoff in das Wurmsamenöl ohne von aussen abzukühlen, so tritt mässige Erwärmung ein und setzt man das damit gesättigte Oel der Winterkälte aus, so erstarrt es zu einer krystallinischen braunen Masse, welche im Aussehen, Geruch und Verhalten gegen Lösungsmittel die grösste Aehnlichkeit mit dem Cynendihydrochlorid besitzt.

Beim Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol wurde ebenfalls die Beobachtung gemacht, dass der Alkohol verändernd auf die Verbindung einwirkt. Die Zersetzung der Krystalle durch das Lösungsmittel erfolgt sogar schon bei einer bedeutend niedrigeren Temperatur, so dass, wenn man überhaupt Krystalle erhalten will, noch grössere Vorsicht anzuwenden ist, als beim Dihydrochlorid. Namentlich muss man es auch vermeiden, die Krystalle längere Zeit mit der Mutterlauge in Berührung zu lassen, da die Einwirkung des Alkohols auf die Krystalle schon in der Kälte langsam vor sich geht. Durch diese Umstände wird die Ausbeute an reinem Cynendihydrobromid sehr bedeutend geschmälert.

In reinem Zustande bildet das Cynendihydrobromid schöne, weisse, seidenglänzende, blätterige Krystalle, die sich aber selbst im vollkommen trockenen Zustande mit der Zeit verändern. Besonders am Licht färben sie sich nach längerem Stehen allmählich gelb bis braun, und nach monatelangem Aufbewahren haben sie anscheinend eine vollständige Zersetzung erlitten.

Die reine, frisch umkrystallisirte Verbindung schmilzt unter Gelbfärbung bei 64° und erstarrt wieder krystallinisch beim Erkalten.

Eine Brombestimmung ergab 53.67 pCt. Br, während die Formel $C_{10}H_{18}Br_2$ 53.69 pCt. Br verlangt.

Beim Erhitzen findet unter Bromwasserstoffentwicklung Bildung von Cynen statt, und dieselbe Zersetzung erfährt es auch durch Kochen mit Wasser oder verdünnten Alkalien.

Die Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf Wurmsamenöl ist somit vollkommen analog der Einwirkung der Salzsäure.

Auch hier bildet sich zunächst ein Additionsprodukt, welches durch weiteren Bromwasserstoff und zwar noch leichter als das mit Salzsäure unter Wasserabspaltung in Cynendihydrobromid verwandelt wird.

III. Einwirkung von Jodwasserstoff auf Wurmsamenöl.

Wird in Wurmsamenöl gasförmiger Jodwasserstoff unter Abkühlung eingeleitet, so lässt sich auch hier vorübergehend das Auftreten von hellgelben Krystallnadeln, mit denen sich die mit Wurmsamenöl benetzten Wände des Kolbens bekleiden, wahrnehmen. Dieselben sind aber so leicht zersetzlich und so wenig haltbar, dass es trotz wiederholter Bemühungen nicht gelang, sie in halbwegs reinem Zustande zu isoliren; dieselben verschwinden sehr rasch bei weiterer Einwirkung des Jodwasserstoffs. Es bildet sich ein braunrothes Oel, man beobachtet die Abscheidung von Wassertropfen und schliesslich erstarrt das Ganze beim Abkühlen zu einer braunschwarzen, harten Masse, welche an der Luft raucht, sich aber sonst an derselben einige Zeit unverändert erhält. Beim Zerreiben mit kaltem Alkohol färbt sich der Letztere tief braunroth und es hinterbleibt ein hellgelbes Pulver, das durch Waschen mit kaltem Alkohol vollends gereinigt werden kann. Durch rasches und vorsichtiges Auflösen in Alkohol gelingt es beim Erkalten die Verbindung in kurzen, weissen, verfilzten Nadeln krystallisirt zu erhalten, welche unter starker Bräunung zwischen 76 bis 77° schmelzen. Zwei Jodbestimmungen ergaben:

I.	II.	III. berechnet für $C_{10}H_{16}J_2$
64.31 pCt. J.	64.74 pCt J.	64.79 pCt.

Die Verbindung ist somit das dem Cynendihydrochlorid bezw. Cynendihydrobromid entsprechende Cynendihydrojodid und die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf das Wurmsamenöl ist der der Chlorwasserstoff- und Bromwasserstoffsäure vollständig analog.

Die schon bei dem Cynendihydrochlorid und Cynendihydrobromid beobachtete Zersetzung durch Alkohol zeigt das Cynendihydrojodid in noch viel bedeutenderem Maafse. Die bei dem Erkalten aus einer warmen alkoholischen Lösung erhaltenen Krystalle verschwinden vollständig, wenn dieselben mit der Mutterlauge ein bis zwei Tage stehen gelassen werden. Zur Vermeidung grösserer Verluste beim Umkrystalli-

siren ist daher ein rasches Abkühlen und Absaugen unbedingt erforderlich. Das Cynendihydrojodid lässt sich überhaupt nicht ohne Zersetzung aufbewahren. Bei mehrtägigem Stehen, besonders unter Einwirkung des Lichtes, findet eine vollkommene Zersetzung zu einem braunen, freies Jod haltenden Oele statt. Auch im zugeschmolzenen Rohr und mit schwarzem Papier umwickelt bleibt der Körper höchstens drei bis vier Tage unverändert, zersetzt sich aber nach dieser Zeit fast plötzlich zu diesem braunen öligen Produkt.

Mit Zinkstaub und Wasser am aufsteigenden Kühler mehrere Stunden erhitzt und dann abdestillirt, wurde ein Kohlenwasserstoff erhalten, welcher der Reihe nach über Chlorcalcium, Natronhydrat und metallischem Natrium und zur völligen Entwässerung mit Phosphorsäureanhydrid und nochmals über metallischem Natrium destillirt, den Siedepunkt 166 bis 167° zeigte. Derselbe bestand nach der mit ihm vorgenommenen Analyse aus Cynendihydrür, $C_{10}H_{18}$.

	Gefunden wurde:			Die Formel $C_{10}H_{18}$ verlangt:
C	86.43	und	86.61	86.95 pCt.
H	13.41	»	13.38	13.04 »

Das Cynendihydrür ist ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel, besitzt einen ätherischen, dem Cynen ähnlichen, aber weniger an Citronen erinnernden Geruch.

Eine nach Hofmann's Methode im Anilindampfe ausgeführte Dampfdichtebestimmung ergab $d = 5.0$, während sich für $C_{10}H_{18}$ $d = 4.8$ berechnet.

Das Cynendihydrür lässt sich auch durch Zersetzung des Cynendihydrochlorids mit Zinkstaub erhalten, doch geht die Bildung desselben mit dem Cynendihydrojodid ungleich rascher und vollständiger von Statten. Eine genauere Untersuchung dieses wasserstoffreicheren Kohlenwasserstoffs behalten wir uns für eine spätere Abhandlung vor.

Vergleichen wir die Eigenschaften der aus verschiedenen andern Terpenen oder deren Hydraten dargestellten Dihydrochloride, -bromide und -jodide, so finden wir manche auffallende Aehnlichkeiten, welche eine nahe Verwandtschaft des Cynens mit anderen Terpenen als wahrscheinlich erscheinen lassen.

Zunächst trifft dies für das Dihydrochlorid des bekanntesten von allen Terpenen, des Terpentinöls, zu, welches in verschiedener Weise theils durch Einwirkung von Salzsäure [1]) oder Phosphortrichlorid [2]) auf Terpentinölhydrat, theils durch Behandeln des Terpins [3]) oder

[1]) List, Ann. Chem. Pharm. 67, 370.
[2]) Opponheim, Jahresb. für 1862, 459.
[3]) Deville, Ann. Chem. Pharm. 71, 351.

Terpinols [1]) mit Salzsäuregas, theils durch längeres Zusammenstehen des Terpentinöls mit starker wässeriger Salzsäure [2]) oder durch Sättigen einer Lösung von Terpentinöl in Alkohol, Aether oder Essigsäure mit Salzsäuregas [1]) erhalten wurde und als, dünne Krystallblättchen vom Schmelzpunkt 48—50° bildend, beschrieben wird. Auch die aus dem Terpentinöl durch Erhitzen oder durch Zersetzen von Terpentinölverbindungen zu erhaltenden isomeren Terpene, wie Isoterpen [3]), α und β-Isoterebenten [4]) [5]) geben mit Salzsäure Dihydrochloride, welche im Schmelzpunkt dem aus dem Terpentinöl direkt zu erhaltenden entsprechen, und daher hinsichtlich ihrer Constitution nicht wesentlich von demselben abweichen werden. Ebenso zeigen die Dihydrochloride der Terpene aus verschiedenen Citrusarten im Aussehen und Schmelzpunkt grosse Aehnlichkeit [6]). Bei 49.5° schmelzende Dihydrochloride bilden ferner das Pilocarpen [7]), das aus dem Isopren des Kautschuks erhaltene Düsopren, sowie das Kautschen selbst [8]). Von den Dihydrochloriden der Terpene des Templinöls [9]), Cajeputöls [10]), und Kümmelöls [11]) wird der Schmelzpunkt zu 55° angegeben; sie nähern sich somit auch dem Cynendihydrochlorid. Das Terpen aus *Laurus Camphora* soll ein bei 42° schmelzendes Dihydrochlorid geben [12]), während das aus *Dryobalanops camphora* gewonnene Terpen ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ ist, dessen bei 125° schmelzendes Dihydrochlorid somit nicht mit verglichen werden kann. Das Dihydrochlorid des Sylvestrens krystallisirt in platten Nadeln vom Schmelzpunkt 72—73° und zeigt somit die grösste Abweichung [13]). Von den krystallisirbaren Dihydrochloriden der Terpene aus Elemi- [14]), Gomart- [15]) und Licariöl [16]) ist ein Schmelzpunkt nicht angegeben. Das Dihydrochlorid des Terpens aus Lavendelöl [14]) ist noch nicht krystallisirt er-

[1]) Tilden, diese Berichte XII, 1131. — Jahresb. 1878, 639.
[2]) Berthelot, Ann. Chem. Pharm. 84, 350.
[3]) Flawitzky, diese Berichte XII, 2354.
[4]) Berthelot, Ann. chim. phys. (3) 39, 16.
[5]) Riban, ebendas. (5) 6, 215.
[6]) Lucca, Jahresber. 1857, 481; 1860, 479.
[7]) Hardy, Jahresber. 1875, 845.
[8]) Bouchardat, Bull. soc. chim. 24, 112.
[9]) Flückiger, Jahresber. 1855, 645.
[10]) Schmidl, Jahresber. 1860, 482.
[11]) Schweizer, Ann. Chem. Pharm. 40, 333.
[12]) Lallemand, Ann. Chem. Pharm. 114, 196.
[13]) Atterberg, diese Berichte X, 1206; XII, 1133.
[14]) Stenhouse, Ann. Chem. Pharm. 71, 353.
[15]) Deville, Ann. Chem. Pharm. 71, 354.
[16]) Morin, Compt. rend. 94, 733.

halten worden, und das Gleiche ist auch bei dem Dihydrochlorid des Divalerylens [1]) der Fall.

Verbindungen, welche dem Cynendihydrobromid und -jodid entsprechen, sind in viel geringerer Anzahl bekannt. Das von Oppenheim [2]) durch Bromphosphor aus Terpinhydrat erhaltene Terpendihydrobromid wird als eine in perlmutterglänzenden Blättchen oder Prismen krystallisirende Verbindung vom Schmelzpunkt 42° beschrieben. Das gleichfalls isomere von Reboul und Truchot [3]) aus Decylen erhaltene Dibromdecylen ist eine ölige Verbindung.

Von Oppenheim [4]) ist auch noch durch Einwirkung von Jodphosphor und Jod auf Terpinhydrat ein festes Terpindihydrojodid dargestellt worden, welches aus Aether in farblosen sechsseitigen, bei 48° schmelzenden Prismen krystallisirt, deren freiwillige Zersetzung nach einigen Tagen, gerade wie beim Cynendihydrojodid nicht verhindert werden kann. Als weitere bemerkenswerthe Thatsachen, welche für die Identität mehrerer der hier erwähnten Terpene zu sprechen scheinen, mögen noch die angeführt werden, dass fast sämmtliche aus den Dihydrochloriden abgeschiedenen Kohlenwasserstoffe als nach Citronenöl riechend beschrieben werden, was auch beim Cynen der Fall ist, sowie, dass auch vereinzelte Angaben vorliegen, nach welchen die Dihydrochloride aus heisser alkoholischer Lösung sich nicht mehr in krystallisirter Form ausscheiden sollen, was wir ebenfalls beim Cynendihydrochlorid beobachten konnten.

Eine sichere Entscheidung darüber, in wie weit das eine oder andere der hier genannten Terpene identisch oder nur isomer mit dem aus dem Wurmsamenöl erhaltenen Cynen ist, lässt sich jedoch erst durch eine eingehende vergleichende Untersuchung feststellen.

Die Mittheilung weiterer Versuche, welche die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Wurmensamenöl und Cynen betreffen, werden wir in Bälde nachfolgen lassen.

Stuttgart, chemisches Laborat. der techn. Hochschule (organische Abtheilung), October 1884.

---

[1]) Bouchardat, Bull. sec. chim. 33, 24.
[2]) Jahresber. 1862. 459.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 144, 249.
[4]) Loc. cit.

558. M. C. Traub und C. Hook: Ueber ein Lakmoid.

(Eingegangen am 12. November.)

Erhitzt man Resorcin mit einer kleinen Menge Natriumnitrit unter Zugabe von etwas Wasser bei einer 150° nicht übersteigenden Temperatur, so wird nach kurzer Zeit eine tiefblau gefärbte Schmelze erhalten, welche sich sehr leicht in Wasser mit ebensolcher Farbe auflöst.

Eine entsprechend der grossen Ausgiebigkeit des neuen Farbstoffes verdünnte Lösung nimmt nach Zusatz irgend einer Säure eine rothe Färbung an, welche sofort an die bekannte Lakmusreaktion erinnert.

Wir haben in Folge dieses interessanten Verhaltens des neuen Körpers die eben erwähnte Reaktion weiter verfolgt und wollen hier, soweit es für den Raum der Berichte uns passend erscheint, einiges über das erhaltene Produkt mittheilen. Das Gesammtresultat der nahezu abgeschlossenen Untersuchung wird der Eine von uns in Bälde an geeigneter Stelle zur Kenntniss bringen.

Die Darstellung des Farbstoffes bietet, selbst bei Bereitung grösserer Mengen keinerlei bedeutende Schwierigkeiten.

Man bringt in einen Siedekolben 100 Theile Resorcin, 5 Theile Natriumnitrit und 5 Theile destillirtes Wasser und erhitzt das Ganze in einem Oelbade allmählich auf 110°.

Die Masse, welche schon vorher sich gelb gefärbt hat, wird inzwischen bedeutend dunkler, es tritt, sobald die obige angegebene Temperatur erreicht ist, eine lebhafte Reaktion ein, so dass man gut thut, vorerst die Flamme zu entfernen. Die Farbe des Kolbeninhaltes geht nun rasch in Himbeerroth über, die Einwirkung wird eine ruhigere; man erhitzt jetzt wieder unter Beobachtung einer obersten Temperaturgrenze von 115—120°. Sehr bald tritt eine lebhafte Ammoniakentwicklung auf, die Schmelze erscheint vorübergehend rothviolett, blauviolett und endlich blau gefärbt.

Einige abgenommene Proben zeigen keine Veränderung der Färbung mehr, wie auch die Ammoniakentwicklung jetzt ihr Ende erreicht hat.

Man verdünnt nun mit etwas Wasser und versetzt die tiefblaue Lösung mit einer entsprechenden Menge Salzsäure. Nach dem Erkalten wird der Niederschlag auf einem Saugfilter gesammelt und mit möglichst wenig reinen Wassers ausgewaschen. Auf dem Dampfbade getrocknet, zeigt sich der Filterrückstand als glänzende, rothbraune, formlose Körner, welche sich leicht zerreiben lassen.

Diese lösen sich nicht in Chloroform, Benzol und Benzin, leicht dagegen in Methyl-, Aethyl- und Amylalkohol, in Aceton, Eisessig und Phenol, weniger gut in Aether und reinem Wasser.

Alle diese Lösungen zeigen eine eigenthümliche Rothfärbung, welche sich am meisten derjenigen vieler Rothweine und des Himbeersaftes nähert. Die geringste Spur eines zugesetzten Alkalis genügt, um sofort wieder eine Blaufärbung der Lösung herbeizuführen. Auch in kochender, concentrirter Salzsäure löst sich der Farbstoff blaugrün auf.

Die filtrirte Lösung scheidet ihn aber beim Erkalten ebenso formlos aus, wie die genannten organischen Lösungsmittel.

Reichlicher als von Salzsäure wird derselbe von concentrirter Schwefelsäure aufgenommen. Trägt man den feingepulverten Körper in diese Säure ein oder besser, reibt man ihn mit derselben an, so entsteht eine tiefblau gefärbte Lösung, aus welcher beim Vermischen mit Wasser der Farbstoff wieder unverändert sich abscheidet. Beim Erwärmen der Lösung geht die Farbe zunächst in violet, dann in blaugrün über, schliesslich tritt bei noch unter 200° liegenden Temperaturen eine völlige Zerstörung des Körpers ein.

Ueber die Zusammensetzung und weiteren Eigenschaften der neuen Verbindung, welche nur schwierig in krystallisirtem Zustande sich erhalten lässt, ist eine ausführliche, nächstens zu veröffentlichende Studie vorbereitet; hier sei nur noch erwähnt, dass auch die spektroskopische Prüfung die schon Eingangs hervorgehobene Aehnlichkeit des von uns erhaltenen Roth mit dem wirksamen Farbstoffe des natürlichen Lakmus sehr deutlich hervortreten lässt.

Die alkalische Lösung zeigt bei einer gewissen Concentration einen breiten, bei der Linie D ansetzenden Streifen, welcher sich allmählich gegen E hin verliert. Ebenso deckt die saure Lösung ähnlich derjenigen des Lakmus die linke Seite des Spektrums.

Vergleicht man nun die alkalische Lösung unseres Farbstoffes mit einer ebensolchen Lakmuslösung, so findet man, dass der Absorptionsstreifen des Lakmus sich etwas kräftiger hervortretend erweist.

Es dürfte dieser Unterschied wohl in dem vorwiegenden Vorhandensein eines mit Alkalien sich roth färbenden Antheils des Lakmus begründet sein. Auch für den Wartha'schen Farbstoff[1]) finden wir ähnliche Verhältnisse.

Schüttelt man die mit Salzsäure versetzte Lösung desselben mit Amylalkohol und behandelt nun die filtrirte Amylalkohollösung mit wenig verdünnter Kalilauge, so erscheint letztere zunächst rosa gefärbt. Bei wiederholtem Ausschütteln der wieder getrennten Amylalkohollösung nähert sich die Farbe der Lauge immer mehr dem blauvioletten.

Ganz besonders vorwiegend finden wir diesen rothen Antheil bei einem Wartha'schen Farbstoff vertreten, welchen Herr Professor Flückiger uns zu überlassen die Güte hatte. Diese in alkalischer

[1]) Diese Berichte IX, 217.

Lösung rosa, in saurer Lösung hellroth gefärbte Fraktion zeigt in besonderem Maasse den für Lakmus charakteristischen Absorptionsstreifen.

Wir haben auch die im Verlaufe der Einwirkung von Natriumnitrit auf Resorcin auftretenden Nuancen spektroskopisch geprüft und gefunden, dass gerade diejenigen Proben, welche rothviolett erscheinen, auch ganz dem Lakmus und dem Wartha'schen Farbstoff analoge Absorptionsverhältnisse zeigen.

Auch im Verhalten gegen Reduktionsmittel finden wir eine grosse Uebereinstimmung für unser Kunstprodukt mit Lakmus.

Sehr rasch wird die alkalische Lösung durch Schwefelwasserstoff entfärbt, um nach kurzer Berührung mit der Luft wieder die ursprüngliche Färbung anzunehmen.

Ebenso tritt bei der Verwendung desselben als Indicator eine dem Wartha'schen Farbstoff gleiche Zuverlässigkeit hervor.

Löst man eine kleine Menge unseres Körpers in Brunnenwasser, so nimmt dasselbe eine deutliche Blaufärbung an.

Man kann nun den Gehalt des Wassers an kohlensauren, alkalischen Erden mit der gleichen Sicherheit bestimmen, wie bei Verwendung von Wartha'schem Farbstoff oder von Cochenilletinktur als Indicator.

Wir glauben daher auf Grund der eben beschriebenen Uebereinstimmung des Kunstproduktes mit dem natürlichen berechtigt zu sein, beide als im Wesentlichen gleichartig zu betrachten.

Doch bezeichnen wir unseren neuen Farbstoff für's Erste als Lakmoid, bis uns die Abtrennung des mit Alkalien sich blaufärbenden Antheils des natürlichen Lakmus völlig gelungen ist und dann die geringen spektroskopischen Differenzen beseitigt werden können.*)

Bern, Perrenoud's Laboratorium.

---

*) Anmerkung. (Eingegangen am 19. November.) Der Bericht über das Lakmoïd war bereits zur Veröffentlichung abgesendet, als das letzte Heft dieser Berichte ein Referat über ein neues Resorcinblau von R. Benedict und P. Julius (Referat 492) brachte. Leider steht mir in Folge eines Zufalls die citirte Lieferung der Monatshefte für Chemie noch nicht zur Verfügung, aber schon auf Grund jenes Referates glaube ich annehmen zu können, dass genannten Herren ein Natriumsalz eines dem Lakmoïd nahe stehenden, wenn nicht mit diesem identischen, Körpers vorliegt. Ich will daher vorerst den weiteren Gang meiner Untersuchung auf den Nachweis der möglichen Identität des Lakmoïds mit einem der Lakmusfarbstoffe beschränken.

559. M. C. Traub und C. Schärges: Ueber das Steinkohlentheerchinolin.

(Eingegangen am 12. November.)

In diesen Berichten[1]) hat der Eine von uns (T.) in einer vorläufigen Mittheilung das Chinophtalon beschrieben, dasselbe als ein Phtalsäurederivat des Chinolins auffassend.

Dieser neue Körper wurde in der Folge von Jacobsen und Reimer[2]) als eine vom Chinaldin abstammende Verbindung erkannt, und es muss heute zugegeben werden, dass diese Ansicht die richtige ist, dass uns also ein Cinchoninchinolin vorlag, welches ebenfalls Chinaldin enthielt.

Es haben uns seit dieser Zeit von verschiedenster Seite bezogene Chinoline vorgelegen, welche, als purum und purissimum bezeichnet, wohl der Hauptsache nach den für Chinolin charakteristischen Siedepunkt besitzen, jedoch in der Regel die dem reinen Präparat nicht zukommende Phtalsäurereaktion zeigen.

Wir haben nun die bei 235° überdestillirenden Theile dieser Chinoline in verschiedener Richtung auf ihr Verhalten gegen Agentien geprüft, um möglicherweise noch andere die Herkunft der Base kennzeichnende Reaktionen disponibel zu haben.

Auffallend in erster Linie erweist sich das Auftreten eines rothen, harzartigen Körpers, welcher sich in reichlicher Menge bei Darstellung des Chinophtalons aus Steinkohlentheerchinolin bildet. Dieses Nebenprodukt stellt sich nicht ein bei Verwendung von reinem Chinaldin, auch nicht in der Weise bei einer in verschiedenen Verhältnissen bereiteten Mischung von reinem Chinolin und Chinaldin.

Wir fanden nun bei weiteren Versuchen im Phosphorpentoxyd ein gutes Mittel, diesem abweichenden Verhalten des Steinkohlentheerchinolins näher treten zu können. Erhitzt man die bei 235° abgenommenen Antheile dieses Chinolins mit wenig Phosphorpentoxyd im Wasserbade, so tritt eine mehr oder weniger intensiv röthliche Färbung ein. Beim Verdünnen des Reaktionsproduktes mit Wasser oder Alkohol zeigt die Lösung eine prächtig gelbgrüne Fluorescenz, welche an Intensität derjenigen des Fluoresceïns nicht viel nachsteht. Sehr leicht wird dieser fluorescirende Körper von Chloroform und Aether aufgenommen, so dass beide Lösungsmittel geeignet sind, ihn aus der sauren, wässrigen Lösung abzutrennen.

Wir haben nun Skraup'sches Chinolin und reines Chinaldin, sowie auch Mischungen beider mit Phosphorpentoxyd behandelt, ohne jedoch eine ähnliche Erscheinung wahrnehmen zu können. Bei niederen

---

[1]) Diese Berichte XVI, 297.

[2]) Diese Berichte XVI, 2602.

Temperaturen scheint dasselbe ohne Einwirkung auf die Basen zu sein, bei höheren Temperaturen entsteht eine harzig schmierige Masse unter Ausscheidung eines widerlichen Geruches. Auch die verschiedenen Fraktionen eines Handelssteinkohlentheerchinolins zeigen ein verschiedenes Verhalten gegen das Reagens. Alle unter 200° erhaltenen Destillate verhalten sich ähnlich dem reinen Chinolin und Chinaldin, die unter 230° übergehenden Antheile liefern nur eine ganz schwache Reaktion, während die bei 235° abgenommene Menge in intensivster Weise die Erscheinung der Fluorescenz nach vorhergehender Behandlung mit Phosphorpentoxyd zeigt.

Die über 235° siedenden Fraktionen verhalten sich ähnlich den unterhalb dieser Temperatur abdestillirenden.

Dieses verschiedene Verhalten der bei 235° siedenden Chinolinbasen gegen Phosphorpentoxyd bietet ein bequemes Mittel zur raschen Erkennung eines Steinkohlentheerchinolins, es führt uns aber auch zu der berechtigten Annahme, dass neben Chinolin und Chinaldin noch ein dritter Körper in dieser Fraktion der Steinkohlentheerbasen vorhanden sein muss, mit dessen Isolirung wir eben beschäftigt sind.

Wir möchten auch durch diese Mittheilung uns die hierzu nöthige Zeit sichern.

Bern, Perrenoud's Laboratorium.

---

560. W. Roser: Ueber Phtalylderivate. I. Umwandlung der Ketonsäuren in Lactone.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 13. November.)

Die in dem eben ausgegebenen Heft der Berichte, S. 152, enthaltene Abhandlung von Gabriel: »Ueber die Constitution der Phtalylessigsäure« nöthigt mich zur Veröffentlichung einer Reihe von Beobachtungen, da sich dieselben mit den von Gabriel gemachten berühren; andernfalls würde ich die Veröffentlichung verzögert haben, bis ich meine Untersuchung abschliessen konnte.

Die im Folgenden beschriebenen Versuche wurden in der Absicht unternommen, von der Phtalsäure ausgehend rückwärts zu Naphtalinderivaten zu gelangen unter Anlehnung an die Beobachtungen von Fittig und H. Erdmann (diese Berichte XVI, 43), welche aus Phenylcrotonsäure α-Naphtol erhielten, von Baeyer[1]), welcher aus Triphenyl-

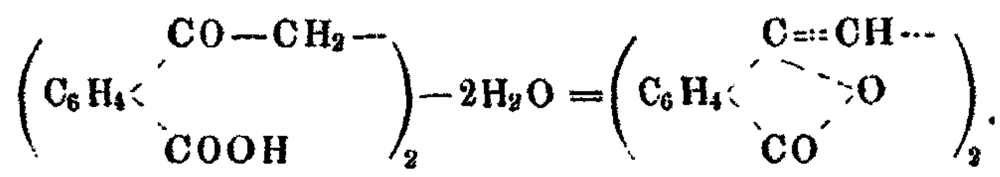
[1]) Ann. Chem. Pharm. 202, 54.

methanderivaten zu solchen des Anthracen gelangte, und von v. Pechmann (diese Berichte XV, 88; XVI, 516), welcher verschiedene Versuche gemacht hat eine viergliedrige Seitenkette am Benzol zur Ringschliessung zu benutzen.

Als Ausgangspunkt für einen solchen Versuch erschien mir die aus Aethindiphtalyl nach Gabriel entstehende Aethylenbenzoyl-*o*-carbonsäure geeignet, welche ich in Derivate des wenig untersuchten Phenylnaphtalins oder in weitere Condensationsprodukte derselben überzuführen hoffte; die Versuche nach dieser Richtung haben keinen Erfolg gehabt, doch habe ich die Einwirkung wasserentziehender Mittel — Schwefelsäure und Salzsäure — auf jene Säure genauer untersucht und die Untersuchung auf Benzoylessig-*o*-carbonsäure und Acetophenon-*o*-carbonsäure ausgedehnt.

Wie sich herausgestellt hat, verhalten sich die drei Säuren gleich, sie gehen unter Einwirkung der Schwefelsäure in Lactone über.

Aethylenbenzoyl-*o*-carbonsäure wurde durch Schütteln in etwa der 15fachen Menge concentrirter Schwefelsäure gelöst. Nach einigem Stehen in der Kälte schieden sich aus dieser Lösung feine, gelbe Nadeln ab, welche bald die ganze Flüssigkeit dicht erfüllten. Diese ausgeschiedenen Nadeln sind nichts anderes als zurückgebildetes Aethindiphtalyl, dessen Entstehung man durch folgende Gleichung ausdrücken kann:



Löst man Benzoylessig-*o*-carbonsäure in concentrirter Schwefelsäure auf und fällt nach einiger Zeit mit Wasser, so erhält man einen flockigen Niederschlag, welcher aus Phtalylessigsäure besteht; diese Beobachtung hat auch Gabriel neuerdings gemacht.

Bei dieser Gelegenheit will ich auch darauf hinweisen, dass ich den von Gabriel angegebenen Schmelzpunkt 243—246 der Phtalylessigsäure nicht beobachtete, die Säure schmilzt nach meinen Beobachtungen über 260° und zersetzt sich unter Gasentwicklung gegen 276°.

Die Acetophenon-*o*-carbonsäure wurde in concentrirter Schwefelsäure gelöst und die nach längerem Stehen gelbgefärbte Lösung mit Wasser gefällt. Der amorphe Niederschlag wurde zuerst mit Wasser ausgekocht, dann aus Alkohol und schliesslich aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt; es wurden so farblose Blättchen ohne deutliche Krystallform erhalten.

Eine Analyse ergab 72.97 pCt. Kohlenstoff und 4.40 pCt. Wasserstoff, während die Formel $C_9H_6O_2$ verlangt 73.97 pCt. Kohlenstoff und 4.10 pCt. Wasserstoff.

Die Verbindung schmilzt bei 213—215°, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol wenig löslich, dagegen leicht in Essigsäure; in kalten Alkalien ist sie nicht löslich. Ihre Entstehung lässt sich durch die folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_9H_8O_3 - H_2O = C_9H_6O_2$$

Acetophenon-*o*-carbonsäure,

ganz entsprechend der Bildung der Phtalylessigsäure aus Benzoyl-*o*-carbonsäure:

$$C_{10}H_8O_5 - H_2O = C_{10}H_6O_4$$

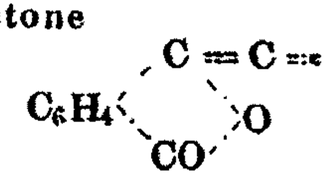
Benzoylessig-*o*-carbonsäure. Phtalylessigsäure.

Ich habe die Verbindung $C_9H_6O_2$ für Phtalidmethylen gehalten, jedoch kommt diese Bezeichnung sicher der von Gabriel erhaltenen Verbindung zu, und die vorliegende ist vielleicht durch Polymerisation jener Verbindung entstanden. Die Frage, ob sie identisch ist mit der aus Phtalsäureanhydrid und Malonsäure entstandenen Verbindung[1]), lasse ich unentschieden.

Aus diesen Versuchen darf man allgemein schliessen: die Säuren, welche die Atomgruppe

$$C_6H_4 \begin{cases} (1)CO \cdots CH = \\ (2)COOH \end{cases}$$

enthalten, gehen unter Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure in Lactone



über.

Gerade in der letzten Zeit sind ganz analoge Umwandlungen von Ketonsäuren in Lactone mehrfach beobachtet worden, so bei dem Aethylacetsuccinsäureäther, welcher die Ketolactonsäure (Young, Ann. Chem. Pharm. 216, 45) liefert, bei dem Diacetsuccinsäureäther (Harrow, Ann. Chem. Pharm. 201, 160), bei dem Dibenzoylsuccinsäureäther, bei Diphtalylsäure, auch die Umwandlung des Acetessigäthers in Isodehydracetsäure (nach Hantzsch) ist ein verwandter Process, insofern als man anzunehmen gezwungen ist, dass intermediär aus den Ketonsäuren eine ungesättigte Oxysäure entsteht. Dass die Umwandlung der γ-Ketonsäuren unter dem Einfluss von wasserentziehenden Mitteln wahrscheinlich eine allgemeine Reaktion sei, ist übrigens schon von Young (Ann. Chem. Pharm. 216, 45) erwähnt worden.

In der Verwandlung der Benzoyloxy-*o*-carbonsäure in Phtalylessigsäure möchte ich auch einen Beweis sehen dafür, dass der

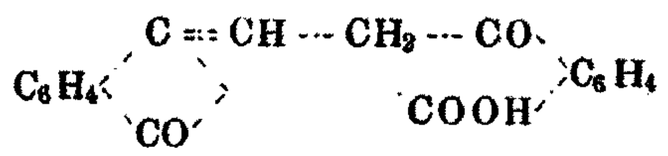
[1]) Gabriel, diese Berichte.

Phtalylessigsäure nicht die ursprünglich von Gabriel gewählte Constitutionsformel zukommt, sondern dass sie eine Lactonsäure ist, deren Entstehung in den oben angeführten Beobachtungen zahlreiche Analogien hat.

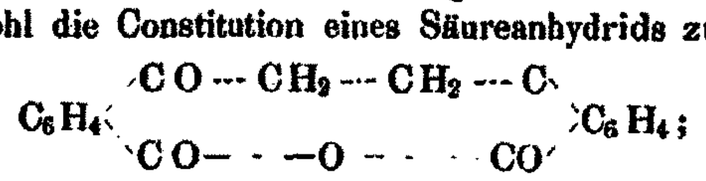
Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Aethylenbenzoyl-o-carbonsäure. In zweiter Linie untersuchte ich das Verhalten der Diketonsäure gegen concentrirte Salzsäure; zu dem Zweck wurde dieselbe mit der zehnfachen Menge der letzteren in ein Rohr eingeschlossen und mehrere Stunden im Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten enthielt die Röhre ein Magma feiner gelber Nadeln, dieselben wurden herausgespült, mit Wasser gewaschen und dann mit Alkohol ausgekocht; der Rückstand ist Aethindiphtalyl. Aus dem Alkohol krystallisiren feine Nadeln, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren ganz weiss erhalten wurden; eine Analyse zeigte, dass die neue Verbindung unter Austritt von einem Molekül Wasser aus der Diketonsäure entstanden ist, gefunden 60.37 pCt. Kohlenstoff und 4.17 pCt. Wasserstoff, berechnet für $C_{18}H_{12}O_5$ 70.13 pCt. Kohlenstoff und 3.89 pCt. Wasserstoff.

Die Verbindung ist in Wasser und kaltem Alkohol unlöslich, aus der heissen Lösung in letzterem krystallisirt sie in feinen seidenglänzenden Nadeln, sie schmilzt bei 230—231°.

Um zu entscheiden, ob diese Verbindung ein Zwischenprodukt zur Bildung des Aethindiphtalyl sei, wurde sie nochmals mit Chlorwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr behandelt und lieferte dabei in der That Aethindiphtalyl; hiernach war man veranlasst, ihr die Constitution



zuzuschreiben; dem widerspricht aber die Abwesenheit einer sauren Eigenschaft, Alkalien lösen die Verbindung in der Kälte nicht und es kommt ihr wohl die Constitution eines Säureanhydrids zu



dann wäre sie identisch mit der Verbindung, welche Gabriel durch Erhitzen der Diketonsäure für sich erhielt. Die Gabriel'sche Beschreibung derselben stimmt auch mit den von mir gemachten Beobachtungen überein.

Dass schon in einem anderen Fall die Bildung eines Säureanhydrids unter der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure beobachtet wäre, ist mir nicht bekannt.

561. W. Roser: Ueber das sogenannte Phtalylacetamid.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 13. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die von Gabriel als Phtalylacetamid bezeichnete Verbindung, welche entsteht, wenn Phtalylessigsäure in Ammoniak gelöst wird, besitzt nicht die dieser Bezeichnung entsprechende Constitution, denn dieselbe ist eine Säure, wie sich schon aus ihrer Darstellung ergiebt; sie muss aus der ammoniakalischen Lösung durch Zusatz von Säure abgeschieden werden. Ich habe einige Salze dieser vielleicht Phtalimidylessigsäure zu nennenden Verbindung dargestellt.

Das Calciumsalz der Phtalimidylessigsäure fällt beim Versetzen der ammoniakalischen Lösung mit Chlorcalcium als weisses, krystallinisches Pulver aus, welches in Wasser beinahe unlöslich ist. Das lufttrockene Salz ist nach der Formel $C_{10}H_6O_3N + \frac{1}{2}H_2O$ zusammengesetzt, das Krystallwasser entweicht beim Trocknen über 100°.

	Berechnet	Gefunden
Calcium	9.21	9.55 pCt.
Wasser	4.14	3.79 »

Das Baryumsalz, durch Kochen der Verbindung mit frisch gefälltem Baryumcarbonat oder wie das Calciumsalz dargestellt, ist in heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt in kleinen Prismen; es hat die Zusammensetzung $C_{10}H_6O_3N + 2H_2O$, das Krystallwasser entweicht beim Trocknen über 100°.

	Berechnet	Gefunden
Baryum	23.41	23.54 pCt.
Wasser	12.30	11.08 »

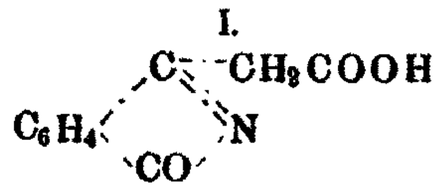
Das aus dem Baryumsalze durch Umsetzung mit Silbernitrat erhaltene Silbersalz ist in Wasser unlöslich und nicht krystallinisch. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{10}H_6O_3NAg$.

	Berechnet	Gefunden
Silber	36.49	36.29 pCt.

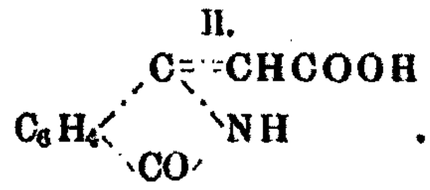
Wenn man die Phtalimidylessigsäure mit Alkalien kocht, wird Ammoniak abgespalten und aus der Lösung wird durch Säuren Acetophenoncarbonsäure abgeschieden.

Die Phtalimidylessigsäure wird, da sie Carbonate zersetzt, das Carboxyl der Phtalylessigsäure noch enthalten und es kommen für sie daher nur die folgenden Constitutionsformeln in Frage:

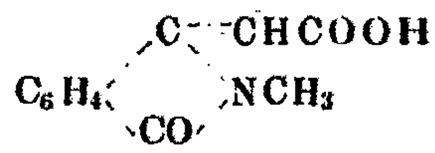
I.



II.

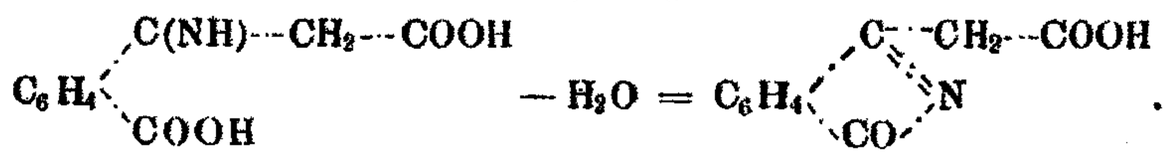


Von diesen gebe ich der ersteren den Vorzug, weil die zweite auch die Entstehung einer Verbindung



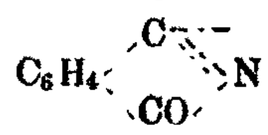
bei der Einwirkung von Methylamin auf Phtalylessigsäure erwarten lässt; eine solche entsteht jedoch nicht, selbst beim Erwärmen der Lösung von Phtalylessigsäure in Methylamin; man erhält schliesslich Acetophenoncarbonsäure.

Es liegt nahe, für die Entstehung der Phtalimidylessigsäure eine intermediäre Bildung von Benzoylessig-*o*-carbonsäure anzunehmen, welche dann zuerst das Carbonyl-Sauerstoffatom gegen Imid austauscht; schliesslich würde eine Wasserabspaltung stattfinden:

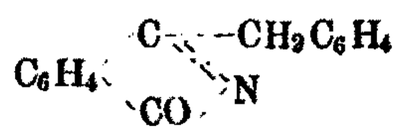


Dann müsste jedoch die Benzoylessig-*o*-carbonsäure im Entstehungszustand leichter mit Ammoniak reagiren, als die schon gebildete Säure, denn diese verändert sich, in Ammoniak gelöst, nicht wie die Phtalylessigsäure, sie liefert keine Phtalimidylessigsäure.

Dass Verbindungen mit der eigenthümlichen Atomgruppe

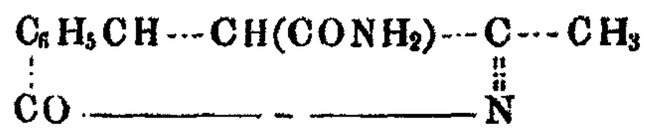


aus den entsprechenden Ketonsäuren entstehen können, hat schon Gabriel beobachtet, denn nach ihm liefert die Desoxybenzoincarbonsäure mit Ammoniak behandelt die Verbindung



Phtalimidylbenzyl.

Auch aus der Phenylacetylbernsteinsäure entsteht (nicht veröffentlichte Beobachtung von Herrn A. Weltner) bei Einwirkung von Ammoniak eine Verbindung, welcher er die Constitution



zuschreibt.

Danach würde diese Verbindung den obigen entsprechen und vermuthlich geben alle γ- und δ-Ketonsäuren mit Ammoniak derartige Körper, welche vielleicht zu Pyrrol resp. Pyridin in näherer Beziehung stehen.

Das Phtalylpropionamid von Gabriel ist mit grosser Wahrscheinlichkeit als Phtalimidylpropionsäure, als das Homologe der Phtalimidylessigsäure zu bezeichnen.

Reducirt man die Phtalimidylessigsäure in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam, so färbt sich die Flüssigkeit allmählich dunkelviolett, und Salzsäure fällt eine beinahe schwarze, nicht näher untersuchte Verbindung.

---

562. H. Hager: Ueber die Einwirkung von Chlorameisensäureäther auf Paranitranilin.

[Aus dem Göttinger Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 14. November.)

Vorliegende Arbeit, die auf Veranlassung des Hrn. Prof. Hübner unternommen und unter steter Leitung desselben ausgeführt wurde, schliesst sich eng an die ebenfalls aus dem hiesigen Laboratorium stammende von Rudolph an, der einige Derivate beschrieb, die er durch Einwirkung von Chlorameisensäureäther auf Orthonitranilin erhielt[1]).

p-Nitrophenylurethan (Phenylenparanitrourethan).

Man erhält dasselbe in Form einer dunkel- bis hellbraunen krystallinischen Schmelze bei ungefähr 3stündigem Erhitzen von 6 g Paranitranilin mit 6 g Chlorameisensäureäther in einer zugeschmolzenen Glasröhre auf 120—130° C. unter reichlicher Entwicklung von Salzsäuregas. Die Verbindung ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich mit dunkelbrauner Farbe in Alkohol, aus welchem sie in langen, seidenglänzenden, hell- bis dunkelbraunen Nadeln krystallisirt, die bei 129° C. schmelzen.

	Berechnet für $C_6H_4\begin{cases}NHCOOC_2H_5\\NO_2\end{cases}$	Gefunden
C	51.43	51.54 pCt.
H	4.76	4.96 »
N	13.33	13.54 »
O	30.48	— »

In den eingedampften Mutterlaugen fand sich stets in sehr geringen Mengen ein krystallisirter, blauer, metallisch glänzender Körper

---

[1]) Diese Berichte XII, 1295.

vor, dessen Lösung Seide schön blau färbt. Leider gelang es mir trotz vieler Versuche nicht, diesen Körper in grösserer Menge zu erhalten.

p-Amidophenylurethan (Phenylenparaamidourethan).

Das *p*-Nitrophenylurethan wurde mit Zinn und Salzsäure amidirt, die Salzsäure abgedampft und das Zinn durch Fällen mit Schwefelwasserstoff entfernt. Aus der concentrirten wässrigen Lösung des salzsauren Salzes schied sich auf Zusatz von Alkalilauge die Base in Form von öligen Tropfen ab. Dieselbe ist in Wasser ziemlich schwer löslich, leicht löslich dagegen in Benzol. Beim freiwilligen Verdunsten des Benzols erhält man zolllange, durchsichtige, braune Prismen. Aus Alkohol scheidet sich das Urethan strahlig-krystallinisch ab. Der Schmelzpunkt liegt bei 71—72° C. Eisenchlorid fällt aus der wässrigen Lösung einen grünen Körper, der sofort schwarz wird und sich dann in Alkohol leicht mit violetter Farbe löst.

Während durch Destilliren des Phenylurethans unter Alkoholabspaltung Phenylcyanat entsteht, werden aus substituirten Urethanen der Benzolreihe, bei denen eine Amidogruppe in der Orthobeziehung zur Urethangruppe sich befindet, beim Erwärmen unter Alkoholabspaltung Harnstoffe gebildet. So erhielt Rudolph aus *o*-Amidophenylurethan *o*-Amidophenylharnstoff. Beim Phenylenparaamidourethan konnte eine derartige Reaktion nicht wahrgenommen werden.

Ebenso gelang es mir nicht durch Zusatz von Kaliumnitritlösung zu der Lösung des salzsauren *p*-Amidophenylurethan eine Base von der Form

,

wie sie Rudolph aus der Orthoverbindung erzielte, zu erhalten, da nach Hofmann und Ladenburg[1]) nur die Orthodiamine nach der Gleichung: $R''(NH_2)_2 + HNO_2 = R''(N_3H) + 2H_2O$ durch Salpetrigsäure zersetzt werden. Die Analysen der Basen gaben folgende Resultate:

	Berechnet für $C_6H_4\langle^{NHCOOC_2H_5}_{NH_2}$ (*p*)	Gefunden
C	60.00	59.83 pCt.
H	6.66	6.72 »
N	15.55	15.71 »
O	17.77	— »

[1]) Diese Berichte X, 219.

An Salzen wurden untersucht:

a) Das salzsaure Salz ist leicht löslich in Wasser, bildet farblose Nadeln.

	für $C_6H_4<^{NHCOOC_2H_5}_{NH_2.HCl}$ Berechnet	Gefunden
Cl	16.40	16.54 pCt.

b) Das Quecksilberdoppelsalz krystallisirt aus stark salzsaurer Lösung in langen, hell violetten Nadeln.

	für $\left[C_6H_4<^{NHCOOC_2H_5}_{NH_2.HCl}\right]_4.HgCl_2$ Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
Hg	17.59	17.21	17.79 pCt.

c) Das Zinnchloriddoppelsalz bildet farblose Blättchen.

	für $\left[C_6H_4<^{NHCOOC_2H_5}_{NH_2.HCl}\right]_3.SnCl_4$ Berechnet	Gefunden
Sn	12.97	12.56 pCt.

d) Das Platindoppelsalz wird als hellbrauner Niederschlag gefällt, der sich schon beim Kochen mit Wasser zersetzt.

	für $\left[C_6H_4<^{NHCOOC_2H_5}_{NH_2.HCl}\right]_2.PtCl_4$ Berechnet	Gefunden
Pt	25.27	25.00 pCt.

e) Das schwefelsaure Salz ist leicht löslich in Wasser und bildet concentrisch gruppirte, baumförmige Verästelungen.

	für $C_6H_4<^{NHCOOC_2H_5}_{NH_2.SO_2<^{OH}_{OH}}$ Berechnet	Gefunden
S	11.51	10.54 pCt.

f) Das oxalsaure Salz ist sehr schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser. Man erhält es in violetten Nadeln.

	für $C_6H_4<^{NHCOOC_2H_5}_{NH_2.\begin{smallmatrix}COOH\\COOH\end{smallmatrix}}$ Berechnet	Gefunden
N	10.37	10.28 pCt.

Einwirkung von Benzoylchlorid auf *p*-Amidophenylurethan unter Wärmevermeidung.

p-Benzoylamidophenylurethan (Phenylenparaamidobenzoylurethan).

Phenylenparaamidourethan wurde in viel kaltem Benzol gelöst und nach und nach ein Gemisch von Benzol und der berechneten

Menge Benzoylchlorid hinzugefügt. Die in Form einer gallertartigen Masse ausgefallene Benzoylverbindung ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, aus welchem sie in feinen, ganz schwach violetten Nadeln krystallisirt, ziemlich schwer löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 230° C.

	Berechnet	Gefunden
für $C_6H_4\langle^{NHCOOC_2H_5}_{NHCOC_6H_5}$		
N	9.86	10.06 pCt.

Ein Versuch, diese Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur mit Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.530 zu nitriren, ergab nur geringe Ausbeute einer bei 210° schmelzenden, aus Alkohol in feinen gelben Nadeln krystallisirenden Trinitroverbindung, die in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich ist.

	Berechnet	oder eine isomere Verbindung	Gefunden I.	Gefunden II.
für $C_6H_2\langle^{NHCOOC_2H_5}_{NHCOC_6H_4NO_2}_{(NO_2)_2}$				
N	16.71		16.64	16.53 pCt.

Einwirkung von Benzoylchlorid auf salzsaures *p*-Amidophenylurethan bei 140—150° C.

Erhitzt man gleiche Moleküle des salzsauren *p*-Amidophenylurethans und Benzoylchlorid 3 Stunden lang in zugeschmolzenen böhmischen Röhren auf 140—150° C., so erhält man eine in Wasser unlösliche, in Alkohol fast unlösliche und in Eisessig ungemein schwer lösliche Verbindung, die aus letzterem Lösungsmittel in feinen, farblosen Nadeln krystallisirt. Der Schmelzpunkt der Verbindung war mit den gewöhnlichen Hülfsmitteln nicht zu bestimmen; derselbe wurde noch nicht bei 360° C. erreicht. Der Körper bildet sich allem Anschein nach aus 2 Molekülen *p*-Benzoylamidophenylurethan unter Abspaltung von Aethylamin und Kohlendioxyd, eine Annahme, die auch durch die ausgeführten Analysen bestätigt wird.

	Berechnet	Gefunden	
für $N\langle^{(C_6H_4NHCOC_6H_5)_2}_{COOC_2H_5}$			
C	72.65	72.31 pCt.	
H	5.22	6.04 »	
		I.	II.
N	8.77	8.70	8.64 pCt.
O	13.66	—	

Leider gelang es mir bisher nicht, in dem Röhreninhalt Aethylamin nachzuweisen. Ich erhielt zwar durch geeignete Behandlung desselben ein orangerothes Platindoppelsalz, dessen Analyse aber zu wenig Platin ergab und wegen Mangel an Material nicht wiederholt werden konnte.

Orthoparadinitrophenylurethan.

Trägt man in Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.530 *p*-Nitrophenylurethan unter gleichzeitiger Abkühlung des Becherglases, in welchem die Nitrirung vorgenommen wird, mit kaltem Wasser so lange ein, als es noch leicht gelöst wird, so erhält man ein bei 110—111° C. schmelzendes Dinitrourethan in nahezu quantitativer Menge. Das Dinitrourethan ist schwer löslich in heissem Wasser, leichter in Alkohol, aus welchem es in hellbraunen Nadeln krystallisirt, und zeichnet sich durch seine grosse Reaktionsfähigkeit aus.

Um die Stellung der neu eingetretenen Nitrogruppe sicher festzustellen, wurde auch *p*-Nitrophenylurethan ganz in derselben Weise, wie die Paraverbindung nitrirt, wobei sich herausstellte, dass in weitaus grösster Menge ebenfalls das bei 110—111° C. schmelzende Dinitroprodukt entstanden war, ein sicherer Beweis, dass hier Orthoparadinitrophenylurethan vorliegt.

	Berechnet für $C_6H_3(NHCOOC_2H_5)(\overset{o}{N}O_2)(\overset{p}{N}O_2)$	Gefunden
C	42.35	42.22 pCt.
H	3.53	4.04 »
N	16.47	16.62 »
O	37.65	— »

Umsetzungen des Orthoparadinitrophenylurethans.

a) Bildung von Diorthoparadinitrophenylamin (Tetranitrodiphenylamin).

Erwärmt man eine alkoholische Lösung von gleichen Theilen Orthoparadinitrophenylurethan und Kaliumhydroxyd $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde in einem Kölbchen mit Steigrohr auf dem Sandbad mit einer möglichst kleinen Flamme, so färbt sich die Lösung unter gleichzeitigem Entweichen von Ammoniak tief roth und es entsteht nicht, wie ich Anfangs vermuthete, ein Kaliumdinitrophenolat, sondern es bildet sich ein neues Tetranitrodiphenylamin. Ein Versuch, die Ausbeute, die

wenig mehr wie 10 pCt. der theoretisch berechneten Betrag, durch längeres Erhitzen zu steigern, schlug fehl, da eine tief eingreifende Zersetzung stattfand.

Das Diorthoparadinitrophenylamin schmilzt bei 180° C., ist ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig. Aus ersterer Lösung erhält man es in rothbraunen Blättchen, aus letzterer in gelben Nadeln und Prismen. Wie die 3 bereits bekannten Tetranitrodiphenylamine, löst es sich in Alkalilauge mit dunkelrother Farbe und giebt beim Erhitzen mit derselben Ammoniak ab. Es ist das erste Tetranitrodiphenylamin, von dem mit Sicherheit ausgesagt werden kann, dass es symmetrisch ist in Bezug auf Vertheilung der Nitrogruppen.

	Berechnet für $N\left\langle\begin{matrix}(C_6H_3(NO_2)_2)_2\\H\end{matrix}\right.$	Gefunden
N	20.06	20.22 pCt.

b) Amidirung des Orthoparadinitrophenylurethans mit Schwefelwasserstoff. Paranitroorthoamidophenylurethan und Paranitroorthoimidophenylharnstoff.

In eine alkoholische Lösung von Paraorthodinitrophenylurethan, die mit einer concentrirten, wässerigen Lösung von Ammoniak versetzt war, wurde bei einer Temperatur von 60—70° C. bis zur Sättigung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nachdem die Flüssigkeit eingedampft war, stellte sich beim Lösen des Rückstandes in verdünnter Salzsäure der merkwürdige Umstand heraus, dass beim Erwärmen mit verdünnten Säuren das Paranitroorthoamidophenylurethan unter Abspalten von Alkohol in den Paranitroorthoamidoharnstoff übergeht.

Zugleich geht hieraus hervor, dass beim Amidiren von Orthoparadinitrophenylurethan mit Schwefelwasserstoff nur die Orthogruppe in die Amidogruppe übergeführt wird, da, wie oben erwähnt, eine Amidogruppe, die sich in Parabeziehung zur Urethangruppe befindet, nicht im Stande ist, unter Alkoholabspaltung einen Harnstoff zu liefern.

Der Paranitroorthoimidophenylharnstoff krystallisirt aus Wasser, in welchem er nicht sehr schwer löslich ist, in schwach grün gefärbten Nadeln, die sich baumförmig aneinanderlagern. In Alkohol ist er leicht löslich und krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in farblosen Nadeln. Von Alkalilauge wieder selbst in der Kälte ohne Salzbildung mit tiefrother Farbe leicht aufgenommen und aus dieser Lösung durch Salzsäure unter Entfärbung wieder ausgefällt. Der Harnstoff schmilzt noch nicht bei 300°.

Das Paranitroorthoamidophenylurethan erhält man am einfachsten durch Lösen von Dinitrourethan in heisser, dünner Schwefelammonlösung, wobei diese eine rothe Farbe annimmt. Man filtrirt die

kochende Lösung und reinigt das beim Erkalten ausgeschiedene Urethan durch Umkrystallisiren aus Alkohol. Das Paranitroorthoamidophenylurethan ist in Wasser sehr schwer löslich, leicht löslich dagegen in Alkohol. Aus Wasser scheidet es sich in orangerothen Nädelchen, aus Alkohol in orangerothen Nadeln und Prismen ab, die einen gelben Reflex besitzen.

Der Schmelzpunkt liegt bei 162° C. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt hinaus findet eine reichliche Gasentwicklung statt, und es entsteht ebenfalls der Paranitroorthoimidophenylharnstoff.

Analysen des Paranitroorthoamidophenylurethans:

	Berechnet für $C_6H_3\begin{cases}\overset{1}{N}HCOOC_2H_5\\ \overset{o}{N}H_2\\ \overset{p}{N}O_2\end{cases}$	Gefunden
C	48.00	47.71 pCt.
H	4.88	4.96 »
N	18.67	18.54 »
O	28.45	—

Analysen des Paranitroorthoimidophenylharnstoff:

	Berechnet für $C_6H_3\begin{cases}\overset{1}{N}H\\ \overset{o}{N}H\\ \overset{p}{N}O_2\end{cases}\!\!>CO$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	46.93	46.47 pCt.	
H	2.79	3.31 »	
N	23.46	23.18	23.22 pCt.
O	—	—	

c) Amidirung des Orthoparadinitrophenylurethans mit Zinn und Salzsäure.

Bildung von salzsaurem Paraamidoorthoimidophenylharnstoff.

Das Orthoparadinitrophenylurethan wurde auf dieselbe Weise midirt, wie das *p*-Nitrophenylurethan. Wie nach den bisherigen Untersuchungen zu erwarten war, hatte sich auch hier Alkohol abgespalten, und es resultirte das salzsaure Salz des Paraamidoorthoimidophenylharnstoffs, welches in Wasser ungemein leicht, etwas schwerer in stark salzsäurehaltigem Wasser löslich ist mit tief violettrother Farbe. Aus letzterer Lösung scheidet es sich beim Erkalten in kleinen violetten, zu Warzen vereinigten Nadeln ab.

	Berechnet	Gefunden
für $C_6H_3 \begin{cases} NH \\ NH \\ NH_2 \end{cases} > CO \,.\, HCl$		
Cl	31.98	31.61 pCt.

Da durch Alkalilauge die Base selbst zersetzt wird, suchte ich dieselbe noch durch einige Salze zu charakterisiren:

1. Das Zinndoppelsalz krystallisirt aus der stark salzsauren Lösung in langen, derben, graphitähnlichen, metallisch glänzenden Nadeln.

	Berechnet	Gefunden
für $C_6H_3 \begin{cases} NH \\ NH \\ NH_2 \end{cases} > CO \,.\, HCl \,.\, ZnCl_2$		
Zn	28.71	29.04 pCt.

2. Das Platin- und Quecksilberdoppelsalz sind beide sehr zersetzlich.

3. Das pikrinsaure Salz bildet grüngelbe Nadeln, die sich polsterförmig aneinander lagern.

	Berechnet	Gefunden
für $C_6H_3 \begin{cases} NH \\ NH \\ NH_2 \,.\, C_6H_2 \begin{cases} OH \\ (NO_2)_3 \end{cases} \end{cases} > CO$		
C	41.27	40.96 pCt.
H	2.56	2.68 »
N	22.22	22.25 »
O	33.86	— »

---

563. Eduard Nordmann: Ueber Paracarvakrotinaldehyd.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLXVI.)

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Vor einiger Zeit hat Hans Kobek[1]) die Aldehyde beschrieben, welche mittelst der Chloroformreaction aus dem Thymol zu erhalten sind und die chemische Constitution des Parathymotinaldehyds klargestellt. Herr Professor Tiemann hat mich veranlasst, einen unter analogen Bedingungen aus dem Carvakrol (Cymophenol), dem bekannten Isomeren des Thymols, entstehenden Aldehyd etwas näher zu charakterisiren.

Wenn man zu einer auf 50—60° erwärmten Auflösung von 50 Theilen Carvakrol und 40 Theilen Natriumhydrat in 3 Liter Wasser all-

[1]) Diese Berichte XVI, 2096.

mählich 120 Theile Chloroform fügt und die Flüssigkeit am Rückflusskühler längere Zeit zum Sieden erhitzt, so färbt sie sich anfangs hellgelb, später gelbroth und schliesslich dunkelroth. In diesem Stadium wurde die Reaktion unterbrochen, da sonst die Ausbeute an Aldehyd durch Bildung harzartiger Producte bedeutend beeinträchtigt wird. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit mehrere Male mit Aether ausgeschüttelt. Hierbei geht unangegriffenes Carvakrol und eine neutrale Verbindung, wahrscheinlich der dreibasische Ameisensäureäther des Carvakrols, in den Aether über.

Aus der mit Schwefelsäure versetzten wässerigen Lösung werden die darin noch vorhandenen Reste von Carvakrol durch Destillation im Wasserdampfstrome vertrieben.

Es destillirt dabei neben Carvakrol ein rothgelbes allmählich erstarrendes Oel, vielleicht ein dialdehydirtes Carvakrol, das ich aber in zu geringer Menge erhalten habe, um seine chemische Natur näher feststellen zu können.

Die in dem Destillirkolben zurückbleibende Lösung wird behufs Abtrennung ausgeschiedener Harze durch Glaswolle filtrirt, mit einer neuen Menge von Schwefelsäure versetzt und mit Aether ausgeschüttelt.

Bei dem Verdunsten des letzteren hinterbleibt ein rothbraunes Oel, das nach längerem Stehen im luftverdünnten Raume zu Krystallen erstarrte. Die festgewordene Masse ist von anhaftenden harzigen Verunreinigungen am besten durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser zu befreien. Man erhält sie so in seidenglänzenden, weissen, flachen Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 96° C. liegt. Die Substanz ist in kaltem Wasser gar nicht, in heissem schwer löslich; leicht löslich jedoch in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. In verdünnter Schwefelsäure löst sie sich mit grüngelber Farbe, concentrirte zersetzt sie unter Verkohlung. Mit Eisenchlorid giebt sie keine charakteristische Färbung.

Aus den bei der Elementar-Analyse erhaltenen Zahlen ergiebt sich, dass der neue Körper durch Austausch eines Wasserstoff-Atoms des Carvakrols gegen die Aldehydgruppe (COH) entstanden ist.

	Theorie		Versuch
C_{11}	132	74.16	74.06 pCt.
H_{14}	14	7.86	8.03 »
O_2	32	17.98	— »
	178	100.00	

Da bei der Einwirkung von Chloroform auf alkalische Lösungen von Phenolen immer nur ortho- und parahydroxylirte, resp. ortho- oder parahydroxylirte aromatische Aldehyde entstehen und alle bislang

untersuchten orthohydroxylirten aromatische Aldehyde mit Eisenchlorid intensive Farbenreactionen geben, so darf aus dem Nichteintreten irgend einer Farbenerscheinung bei dem Versetzen von Lösungen der untersuchten Verbindung mit Eisenchlorid geschlossen werden, dass ein Molekül derselben das Phenolhydroxyl in der Parabeziehung zu der Aldehydgruppe steht. Dem neuen Körper kommt in diesem Falle die durch die nachstehende Formel: $C_6H_2(\overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{O}H . \overset{4}{C_3}H_7 . \overset{5}{C}OH)$ veranschaulichte Constitution zu; ich habe ihn daher als Paracarvakrotinaldehyd bezeichnet.

Der Paracarvakrotinaldehyd geht ebenso wenig wie der Parathymotinaldehyd mit den primären Alkalisulfiten Doppelverbindungen ein, documentirt aber seine Aldehydnatur dadurch, dass daraus bei der Einwirkung sowohl von Anilin als zumal auch von Phenylhydrazin mit gleicher Leichtigkeit wie aus anderen Aldehyden schön krystallisirende Derivate zu erhalten sind.

Das Carvakrol ist zur Zeit noch ein ziemlich schwierig zu beschaffendes Ausgangsmaterial für weitere Untersuchungen. Da die Ausbeuten an Carvakrotinaldehyd nicht sehr erhebliche waren und nur wenige Procente von dem Gewichte des angewandten Carvakrols betragen, habe ich darauf Verzicht leisten müssen, von der beschriebenen Verbindung weitere Abkömmlinge darzustellen.

---

564. K. Buch: Ueberführung von Phenolen in Amine.[1])

(Eingegangen am 12. November.)

Das Benzolphenol geht bei anhaltendem und hohem Erhitzen mit Chlorzink-Ammoniak bekanntlich in Anilin, mit Chlorzink-Anilin in Diphenylamin über.

Auf Wunsch der Herren V. Merz und W. Weith habe ich das Verhalten namentlich des *p*-Kresols sowie des *p*-Toluidins unter den gleichen oder doch verwandten Umständen untersucht.

---

[1]) Durch eine sehr langwierige Erkrankung des Herrn Buch sowie andere fatale Umstände ist die obige Untersuchung, über welche schon vor drei Jahren (diese Berichte XIV, 2343) vorläufig berichtet wurde, so sehr verzögert worden, dass es angemessen erscheint, deren Ergebnisse, trotz mancher Lücken, nicht länger zurückzuhalten. Weitere ergänzende Mittheilungen sollen übrigens folgen. V. Merz.

Zunächst meine Versuche über die Darstellung von:

Phenyl-*p*-tolylamin

a) aus Benzolphenol und *p*-Toluidin,

b) aus *p*-Kresol und Anilin beim Erhitzen mit Chlorzink.

Wird ein Gemenge aus gleichen Molekülen Benzolphenol und *p*-Toluidin mit überschüssigem Chlorzink 20 und mehr Stunden auf 260—300° erhitzt, so erhält man, auf darunter befindlichem weissen Chlorzink gelagert, eine krystallinisch erstarrte, mehr oder weniger gefärbte, von öligen Theilen durchsetzte Masse. In den obersten Theilen der Röhre fanden sich noch Phenolnadeln. Druck kam in den Röhren nicht vor.

Der Röhreninhalt wurde mit verdünnter Salzsäure erwärmt, wobei eine bräunlich grünliche Lösung entstand und sich auf dieser ein dunkles Oel ausschied. Ich habe das Oel in Aether aufgenommen; hierbei hinterblieben wiederholt, namentlich wenn hoch erhitzt worden war, Flocken einer dunkelbraunen, harzartigen, in Aether wenig löslichen Substanz; sie sind von der ätherischen Lösung abfiltrirt worden, worauf diese behufs Entfernung von noch unverändertem Phenol mit Kalilauge geschüttelt, dann abgehoben und abdestillirt wurde.

Der Aether hinterliess bei den verschiedenen Versuchen ein gelbes bis braunes Oel von aromatischem Geruch, das schliesslich fest wurde.

Diese Substanz ging unverändert und zwar als ein gelbliches öliges Liquidum über, welches in der Vorlage nadelig krystallinisch erstarrte.

Vortheilhafter noch ist mit überhitztem Wasserdampf zu destilliren. Gewöhnlicher Wasserdampf fördert zu wenig. Es gehen nahezu farblose Oeltropfen über, welche sich bald in eine in gleicher Weise wie oben krystallinische Masse verwandelten. Diese ist, um noch vorhandenes Oel zu beseitigen, scharf abgepresst, dann mit Petroleumäther behandelt, hierbei vollständig entfärbt und schliesslich aus verdünntem Weingeist krystallisirt worden. Derart erhielt ich sehr schöne, lange, lebhaft seidenglänzende Nadeln, welche wie A. W. Hofmann für das Phenyl-*p*-tolylamin angiebt, bei 87° schmolzen, auch durch Salpetersäure in der charakteristischen Weise intensiv blau mit Grünstich gefärbt wurden und überhaupt mit dem obigen Amin in jeder Beziehung übereinstimmten.

Dass die erwartete Phenyltolylverbindung entstanden war, bestätigte das Analysenergebniss.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	85.24	85.27 pCt.
Wasserstoff	7.10	7.22 »
Stickstoff	7.65	7.45 »

b) Wie das Paratoluidin und Phenol gehen beim Erhitzen mit Chlorzink auf circa 300° auch das *p*-Kresol und Anilin in Phenyltolylamin über.

Die Reaktionsmasse sah ungefähr so aus wie bei den vorhin besprochenen Versuchen und habe ich sie in derselben Weise verarbeitet.

War allzuhoch erhitzt worden, so wurde auch hier ein harzartiger, in Aether wenig löslicher Körper erhalten. Das reine secundäre Amin aus *p*-Kresol und Anilin schmolz bei 87°, siedete bei 334°, war hiernach das Phenyl-*p*-tolylamin, auf welches auch die Analyse stimmte.

Gefunden 84.92 pCt. Kohlenstoff und 7.07 pCt. Wasserstoff, berechnet s. a. a. O.

Die Umsetzung einmal des Benzolphenols und *p*-Toluidins, dann des *p*-Kresols und Anilins war übrigens selbst bei anhaltendem Erhitzen keine durchgreifende und konnten erhebliche Mengen von noch unverändertem Amin und Phenol zurückerhalten werden.

Weiter habe ich das Phenyl-*p*-tolylamin auch durch anhaltende Einwirkung von überschüssigem Chlorcalcium bei 300° auf Benzolphenol und *p*-Toluidin darzustellen versucht.

Der Rohrinhalt hatte sich nur wenig gefärbt, wurde übrigens nicht anders verarbeitet als bei den Versuchen mit Chlorzink — und in der That erhielt ich wiederum Phenyl-*p*-tolylamin mit allen charakteristischen Eigenschaften, aber in nur sehr geringer Menge. Bei wieder anderen Versuchen diente dreifach Chlorantimon als wasserentziehende Substanz.

Anilin und *p*-Kresol, gleiche Moleküle, wurden mit obiger Antimonverbindung acht Stunden auf 260° erhitzt. Der Rohrinhalt, eine in den oberen Theilen etwa stahlgraue, in den unteren dunkelbraune und von Metallflittern durchsetzte Masse, lieferte mit Salzsäure behandelt eine grüne Lösung, während andererseits ein blauschwarzes Harz und ein aufschwimmendes dunkles Oel sich ausschieden. Das Oel löste sich leicht in Aether, aber nicht das Harz.

Ich habe die klare ätherische Lösung mit Kalilauge geschüttelt, um noch unverändertes Phenol zu entfernen, dann abgehoben und vom Aether befreit, wobei eine ölige, aber später fest und krystallinisch werdende Substanz zurückblieb. Durch überhitzten Wasserdampf ging die Substanz bis an etwas dunkles Harz, in Form eines hellgelben, bald erstarrenden Oels über.

Dieses Präparat habe ich aus verdünntem Weingeist krystallisirt; zuerst schossen weisse, seidenglänzende Nadeln, später aus der Mutterlauge aber weisse Blättchen an.

Die durch Umkrystallisiren gereinigten Nadeln besassen den constanten Schmelzpunkt 87°, wurden durch Salpetersäure blaugrün gefärbt und waren offenbar Phenyl-*p*-tolylamin, während die gereinigten Blättchen bei 54° schmolzen, bei 295° destillirten, in Salpetersäure unter schön blauer Farbe sich lösten und überhaupt durchaus die Eigenschaften des Diphenylamins zeigten.

Zweifelsohne war in Folge der Zersetzung eines Theiles vom dreifach Chlorantimon salzsaures Anilin, hierauf durch die Wechselwirkung von diesem mit Anilin Diphenylamin entstanden — und andererseits hatten Anilin und *p*-Kresol unter Bildung von Phenyl-*p*-tolylamin reagirt.

Durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf ein Gemenge von *p*-Toluidin und Benzolphenol hoffte ich gleichfalls Phenyltolylamin zu erhalten. Das Gemenge wurde acht Stunden auf 260° erhitzt. Druck im Rohr null. Auffallender Geruch nach Phosphor. Der Rohrinhalt war in den oberen Theilen, obschon rothbraun gefärbt, doch ziemlich durchsichtig; seine unteren Theile bildeten einen weissen, krystallinischen Körper mit einer eingemischten, scheinbar amorphen, an rothen Phosphor erinnernden Substanz.

Die Reaktionsmasse, welche noch viel unverändertes Toluidin enthielt, wurde wie bei späteren Versuchen, also unter successiver Zunutzeziehung von Salzsäure, Aether, Kalilauge u. s. w. verarbeitet.

Ich erhielt hierbei einen weissen, in seidenglänzenden Nadeln krystallisirenden, bei 78—79° schmelzenden Körper, welchen Salpetersäure gelb färbte.

Der obige Schmelzpunkt und das Verhalten zur Salpetersäure entsprechen den Angaben über das Di-*p*-tolylamin und die Analyse bestätigte, dass sich in der That dieses Amin gebildet hatte.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	85.28	85.59 pCt.
Wasserstoff	7.61	7.89 »

Das Ditolylamin entsteht hier offenbar in derselben Weise wie bei dem Verfahren nach Girard, de Laird und Chapoteaut, also beim Erhitzen von Toluidin und salzsaurem Toluidin.

p-Toluidin.

Um aus *p*-Kresol die entsprechende Aminbase darzustellen, wurde es mit überschüssigem Chlorzinkammoniak circa 20 Stunden auf 300° und darüber erhitzt.

Reichlicher Sandzusatz, um einer Entmischung der geschmolzenen Körper, soweit thunlich, vorzubeugen, hat sich als vortheilhaft erwiesen.

Der Röhreninhalt bestand aus einer krystallinischen, in den unteren Theilen gelben, in den oberen dunkelbraunen Masse. Dieselbe löste sich in verdünnter, warmer Salzsäure unter Ausscheidung von einem aufschwimmenden Oel, sowie meistens auch von etlichen harzartigen Flocken. Das Oel ist mittelst Aether weggenommen, die saure Lösung mit Ammoniak übersättigt, hierauf mit Aether ausgeschüttelt, dieser abgehoben und abdestillirt worden. Als Rückstand blieb ein dunkler, noch öliger Körper, welcher nach Art des *p*-Toluidins blumenartig roch, auch die Pseudocyanürreaktion lieferte und mit Wasserdampf leicht überging. Das zunächst milchige Destillat klärte sich bald unter Bildung von Krystallblättchen, die noch aus Petroläther umkrystallisirt und so völlig farblos erhalten wurden.

Schmelz- und Siedepunkt bei 45 bezw. circa 200°.

Dass in der That, wie durch diese Verhältnisse wahrscheinlich wird, *p*-Toluidin entstanden war, bestätigte die Untersuchung des Acetylderivats. Dasselbe krystallisirte aus vielem heissem Wasser in den für das *p*-Acettoluid charakteristischen, langen Nadeln und schmolz gleich diesem bei 147°.

Das bei Behandlung der rohen Reaktionsmasse mit Salzsäure ausgeschiedene, mittelst Aether gesonderte Oel (s. o.) wurde in dieser Lösung selbst mit Lauge geschüttelt, um unverändertes Kresol zu beseitigen, dann der Aether abgehoben und verjagt. Zurück blieb eine braune, krystallinische Substanz, welche mit überhitztem Wasserdampf leicht, zunächst als Oel überging, aber rasch erstarrte. Durch Umkrystallisiren derselben aus warmem Weingeist, dann Petroläther, habe ich die ganz reine Verbindung erhalten; sie war frei von Stickstoff und stimmte ihre Analyse auf ein Ditolyloxyd: $(C_7H_7)_2O$.

	Berechnet	Gefunden	
Kohlenstoff	84.84	85.17	84.83 pCt.
Wasserstoff	7.07	6.63	6.92 »

Das Di-*p*-tolyloxyd ist in Weingeist nur mässig löslich und krystallisirt daraus in damastglänzenden Blättchen, aus Petroläther dagegen in damastglänzenden Nadeln; es schmilzt bei constant 165°, verflüchtigt sich aber schon bei Wasserbadtemperatur in erheblicher Menge.

Den hier erwähnten Körper habe ich auch beim Erhitzen des *p*-Kresols mit Chlorzink allein erhalten. Dadurch ist dessen Identität mit dem Di-*p*-tolyloxyd natürlich nur um so mehr bewiesen.

Auch beim Erhitzen eines Gemenges von *p*-Kresol und *p*-Toluidin mit Chlorzink entstand in recht merklichem Betrage Ditolyloxyd. Eigenschaften, einschliesslich Schmelzpunkt, genau so wie oben angegeben.

Das Ditolyloxyd ist übrigens auch in diesem Falle schliesslich durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf und Krystallisation aus Weingeist gereinigt worden.

Die Mutterlauge von der ersten Krystallisation hinterliess eine ölige Substanz, deren Analyse angenähert auf Ditolylamin stimmte.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	85.28	84.65 pCt.
Wasserstoff	7.61	7.43 »

Das Oel schied allmählich wohlausgebildete Krystalle aus und kann es wohl kaum etwas Anderes gewesen sein, als ein noch nicht völlig reines und daher in den Eigenschaften bedeutend abgeändertes Di-*p*-tolylamin.

Doch bin ich nicht dazu gekommen, den Sachverhalt weiter zu verfolgen und zweifellos festzustellen.

Zuletzt noch einige Erfahrungen über die Bildung von

Diphenylamin

aus Anilin und Benzolphenol.

Diese beiden Körper wirken auch bei anhaltendem Erhitzen mit überschüssigem Chlorcalcium auf 300° nur wenig auf einander ein.

Immerhin erhielt ich fassbare Mengen einer in weissen Blättchen krystallisirenden Substanz, welche bei 54° schmolz, mit Salpetersäure die für das Diphenylamin charakteristische Farbenreaktion gab und offenbar dieser Körper war.

Weit mehr als Chlorcalcium fördert die Reaktion des Phenols mit dem Anilin das dreifach Chlorantimon.

Andererseits jedoch entsteht Diphenylamin auch schon beim Erhitzen des dreifach Chlorantimons mit Anilin allein — und zwar bei 230° in geringer, bei 290—300° in nicht unerheblicher Menge.

Die krystallinische dunkle Reaktionsmasse enthielt ausser dem Diphenylamin u. a. lebhaft glänzende Antimonflitter und zudem eine mit violetter Farbe in Weingeist lösliche, harzige, nicht flüchtige Substanz.

Offenbar bildet sich bei der theilweisen Zersetzung vom dreifach Chlorantimon Salzsäure, dann salzsaures Anilin und durch dessen Wirkung auf das überschüssige Anilin Diphenylamin.

Ganz bedeutend mehr secundäres Amin, nämlich die doppelte bis dreifache Menge, lieferte mir ein Gemenge von Anilin und Phenol (gleiche Gewichtstheile) mit dreifach Chlorantimon.

Das Reaktionsprodukt war eine krystallinische, mehr oder weniger dunkelbraune Masse mit eingemischten Metallflittern; es enthielt Diphenylamin, noch unverändertes Phenol, sowie Anilin und zudem ein in Aether nur wenig, in Alkohol aber reichlich lösliches Harz.

Relativ hohe Temperatur, so 300°, fördert die Harzbildung; am besten werden 250—260° nicht überschritten.

Durch Ausziehen der Reaktionsmasse mit verdünnter Salzsäure, dann Natronlauge (Entfernung des Anilins und Phenols) und Destillation des Rückstandes mit Wasserdampf, lässt sich das Diphenylamin leicht völlig rein erhalten.

Dasselbe schmolz bei 54° und siedete genau so wie gereinigtes käufliches Diphenylamin bei 294° (uncorr.).

Die Ausbeute an Diphenylamin war unter Umständen eine recht bedeutende und erhielt ich z. B. beim Erhitzen von 20 g Anilin, 20 g Phenol und 17 g dreifach Chlorantimon während 16 Stunden auf 260° 17 g völlig reines Diphenylamin.

Zweifelsohne war ein Theil des secundären Amins aus Anilin und salzsaurem Anilin, der andere und zwar überwiegende Theil aus Anilin und Phenol gebildet worden.

Zusammenfassung.

Benzolphenol und *p*-Toluidin oder *p*-Kresol und Anilin liefern, wenn sie mit Chlorzink auf 260—300° erhitzt werden, Phenyl-*p*-tolylamin.

$$C_6H_5 . NH_2 + C_7H_7 . OH = (C_6H_5 . C_7H_7)NH + H_2O,$$
$$C_6H_5 . OH + C_7H_7 . NH_2 = (C_6H_5 . C_7H_7)NH + H_2O.$$

Auch beim Erhitzen von Benzolphenol und *p*-Toluidin mit Chlorcalcium bis 300° bildete sich Phenyl-*p*-tolylamin, aber in nur sehr geringer Menge.

Ausgiebiger entstand das gemischte secundäre Amin bei der Einwirkung von dreifach Chlorantimon auf ein Gemenge von Anilin und *p*-Kresol. Daneben trat auch Diphenylamin auf und wurde metallisches Antimon erhalten.

Das gemischte secundäre Amin entspringt offenbar der Wechselwirkung von Anilin und *p*-Kresol, das Diphenylamin aber derjenigen des Anilins mit seiner Salzsäureverbindung.

Beim Erhitzen von *p*-Toluidin und Benzolphenol mit Phosphorsäureanhydrid erhielt ich kein Phenyltolylamin, sondern nur Ditolylamin.

Durch Chlorzinkammoniak, beim anhaltenden Erhitzen auf 300° und höher, wurde *p*-Kresol in *p*-Toluidin verwandelt, andererseits entstand Di-*p*-tolyloxyd.

Das Oxyd krystallisirt in seidenglänzenden Blättchen oder Nadeln, löst sich ziemlich spärlich in Weingeist, schmilzt bei 165° und ist relativ leicht flüchtig.

Di-*p*-tolyloxyd wurde auch beim Erhitzen des *p*-Kresols mit Chlorzink, sowie mit Chlorzink-Anilin gebildet.

Anilin und Benzolphenol liefern mit überschüssigem Chlorcalcium bei 300° Diphenylamin, aber nur in geringen Mengen.

Diphenylamin entsteht ferner, und zwar in Begleit von metallischem Antimon und harziger Substanz, bei der Einwirkung von dreifach Chlorantimon schon auf Anilin allein, aber um Vieles reichlicher auf ein Gemisch von Anilin und Benzolphenol.

Zur Umsetzung des Anilins mit reinem salzsaurem Salz gesellt sich in diesem Falle noch die Reaktion mit dem Phenol.

Universität Zürich, Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

565. Victor Meyer: Herstellung des reinen Thiophens.

(Eingegangen am 13. November.)

Die Bereitung des Rohthiophens, d. i. eines Gemisches von annähernd gleichen Mengen Benzol und Thiophen, ist nach meinen früheren Publikationen leicht, während die Herstellung des reinen Thiophens aus diesem Rohprodukt eine mühevolle und mit Verlusten verbundene Operation ist.

Im letzten Sommer angestellte Versuche haben aber gelehrt, dass es möglich ist, direkt aus Theerbenzol in einmaliger Operation ein reines, benzolfreies Thiophen zu gewinnen. Die Darstellung des reinen Präparats wird hierdurch zu einer Operation, welche nicht schwieriger ist, als die Gewinnung des Rohthiophens.

Es hat sich nämlich gezeigt, dass man, durch Beschränkung des angewandten Quantums Schwefelsäure beim Ausschütteln, das Theerbenzol in der Art extrahiren kann, dass nur Thiophen, dagegen kein Benzol mit in Lösung geht. Die so gewonnene Sulfosäure liefert dann bei der trocknen Destillation sofort chemisch reines Thiophen.

Wenn auch hierbei selbstredend nicht alles Thiophen des Theerbenzols gewonnen wird, sondern ein Theil desselben in dem extrahirten Benzol zurückbleibt, so bietet das Verfahren doch den grossen Vortheil, dass nunmehr die weitere umständliche Reindarstellung des Thiophens fortfällt.

Die Versuche mussten naturgemäss im grösseren Maassstab angestellt werden und erschienen daher für Vornahme im Laboratorium nicht geeignet. Sie sind theils in der chemischen Fabrik Griesheim

bei Frankfurt a/M., theils in der Frankfurter Anilinfarbenfabrik Gans & Co., Mainkur, angestellt worden.

Hrn. Direktor Dr. Stroof in Griesheim sowie Hrn. Dr. Leo Gans in Frankfurt a/M. bin ich für ihre freundliche Beihilfe zu grossem Danke verpflichtet.

2000 kg reines, innerhalb der Grenzen eines halben Grades siedendes Theerbenzol wurden während sechs Stunden mit 100 kg concentrirter Schwefelsäure andauernd geschüttelt und die schwarze Säureschicht, deren Menge 90 kg betrug, abgesondert. Von dieser Säure wurde nur ein Theil, 20 kg, in üblicher Weise auf Bleisalz verarbeitet und so 3.2 kg eines Rohsalzes gewonnen, welches bei der trocknen Destillation mit Salmiak chemisch reines Thiophen lieferte. Aus je einem kg des Bleisalzes werden 135 g Thiophen erhalten. Das verarbeitete Quantum von Benzol, das im Ganzen 14.4 kg Bleisalz liefert, giebt also schliesslich 1944 g reines Thiophen. Das letztere, durch einmalige Destillation gereinigt, ergab bei der Analyse:

	Berechnet für C_4H_4S	Gefunden
Schwefel	38.1	37.9 pCt.

Es war also Benzol nicht in nachweisbarer Menge demselben beigemischt.

Von grösster Wichtigkeit ist es, die schwarze Säureschicht nach dem Ausschütteln sofort mit Wasser zu verdünnen, da sie sonst über Nacht vollständig verkohlt.

Bei einem zweiten, anscheinend in ganz derselben Weise geleiteten Versuche wurde ein Bleisalz erhalten, das ein Thiophen von 37.4 pCt. Schwefelgehalt ergab.

Da sich für C_4H_4S 38.1 pCt. berechnen, so enthielt in diesem Falle das Präparat 98.2 pCt. reines Thiophen.

Will man daher ganz sicher gehen, so empfiehlt sich eine noch etwas weiter gehende Verringerung des Schwefelsäurequantums. Man erhält dann, wie beim ersten Versuch, unbedingt sogleich ein hundertprocentiges Thiophen. Zum Belege das Folgende: 400 kg Benzol, 2 Stunden lang mit 16 kg Schwefelsäure geschüttelt, gaben ein zwar schwarzes und sehr schmieriges Bleisalz, das aber keine Spur Benzolverbindungen enthielt. Es ward, da es sich nicht pulvern liess, mit Schwefelwasserstoff entbleit und die Säure in's Ammonsalz übergeführt. Letzteres, destillirt, gab reines Thiophen:

	Berechnet	Gefunden	
Schwefel	38.1	38.04	37.90 pCt.

Da die Darstellung des reinen Thiophens nunmehr durch diese Beobachtungen zu einer einfachen Operation geworden ist, so sind eine

Anzahl von Versuchen, die unter Anwendung des Rohprodukts nicht ausführbar waren, in Angriff genommen worden. Für die meisten Zwecke aber wird man sich, in Rücksicht auf die bessere Ausbeute bei der Gewinnung, auch fernerhin des circa 60procentigen Rohthiophens bedienen können.

Zürich, im Juni 1884.

---

566. Arnold Peter: Ueber Acetothiënon und einige Derivate.

(Eingegangen am 13. November.)

Vor einiger Zeit machte ich die Mittheilung[1]), dass unter der Anwendung der Baeyer'schen Reaktion zwischen Aldehyden und Thiophen ganz analoge Condensationsprodukte entstehen, wie zwischen Aldehyden und Benzol. Ueber die Anwendbarkeit der Friedel-Crafts'schen Reaktion hatte bereits Hr. Comey Bericht erstattet[2]), welcher aus Benzoylchlorid und Thiophen mittelst Aluminiumchlorid zum Phenylthiënylketon gelangte. Da Hr. Comey in Folge seines Wegzugs von Zürich dieses Studium nicht mehr verfolgte, so hatte mein hochverehrter Lehrer Hr. Prof. V. Meyer die Güte mir dieses Gebiet zur Bearbeitung zu überlassen.

Acetylchlorid und Thiophen.

Acetothiënon $C_4H_3S---CO---CH_3$.

Wird der Vorschrift gemäss, welche Comey zur Darstellung des Phenylthiënylketons befolgte, 20 g Rohthiophen (50 pCt. Thiophen) und 9 g Acetylchlorid nach und nach mit 1.5 g Aluminiumchlorid versetzt, so findet reichliche Salzsäureentwicklung statt und es kann nach dem Vollenden der Reaktion leicht das Methylthiënylketon erhalten werden. Allein während nach dieser Vorschrift höchstens 30 pCt. der theoretischen Ausbeute erhalten werden wird nach folgender Methode mit Leichtigkeit 50 pCt. der Theorie entsprechend erhalten: 10 g Thiophen (98 pCt. Thiophen) und 9.1 g Acetylchlorid werden in 50 g Petroläther gelöst und es wird Aluminiumchlorid zugegeben bis die Salzsäureentwicklung lebhaft vor sich geht. Von Zeit zu Zeit setzt

---

[1]) Diese Berichte XVII, 1341.

[2]) Diese Berichte XVII, 790.

man so viel Aluminiumchlorid zu, dass stets eine Salzsäureentwicklung stattfindet. Oefteres Umschütteln ist vortheilhaft. Tritt auf Zusatz von einer neuen Menge Aluminiumchlorid keine merkliche Reaktion mehr ein, (was bei etwa 10—12 g erreicht ist) so wird der Petroläther abgegossen und die Masse im Wasserbade erwärmt um sie bequem in Wasser giessen zu können. Es scheidet sich dabei auf dem Boden des Gefässes ein schweres, dunkel gefärbtes Oel ab, dasselbe wird mit Aether ausgeschüttelt, dazu wird der abgegossene Petroläther gegeben, derselbe wird mit Soda gewaschen, getrocknet und der Aether abdestillirt. Es hinterbleibt ein dunkles, dickflüssiges Oel, welches sofort der Destillation unterworfen wird, wobei das Methylthiënylketon übergeht als schwach gelblich gefärbtes Oel. Wird dasselbe mit Natronlauge geschüttelt, getrocknet und nochmals destillirt, so wird es in völlig reinem Zustande erhalten.

Das Acetothiënon, wie ich das Methylthiënylketon der Analogie mit Acetophenon wegen nennen will, ergab bei der Analyse folgende Werthe:

I. 0.1598 g Substanz gaben 0.2960 g $BaSO_4$ entsprechend 0.04065 g Schwefel.

II. 0.1734 g Substanz gaben 0.3198 g $BaSO_4$ entsprechend 0.04393 g Schwefel.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_4H_3SCOCH_3$
S	25.42	25.34	25.397 pCt.

Das Acetothiënon stellt ein farbloses, wasserhelles Oel dar mit einem dem Acetophenon äusserst ähnlichen Geruch, der Siedepunkt des Oels ist sehr constant bei 213.5° C. (corr.). Die Bestimmung des specifischen Gewichts ergab:

Gewicht des Wassers in Pyknometer . .	1.0674 g
» » » » Acetothiënons .	1.2460 g
Specifisches Gewicht bei 24° C.	1.167 g.

Wird eine Spur Acetothiënon mit Isatin und Schwefelsäure erhitzt, so tritt sehr schön die indopheninblaue Färbung ein. Acetothiënon bleibt vollständig flüssig bei — 15° C.

Acetothiënon und Hydroxylamin.

Thiënylmethylacetoxim $C_4H_3SCNOHCH_3$.

0.7 g Acetothiënon und 0.8 g salzsaures Hydroxylamin mit der berechneten Menge Soda versetzt, werden in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler auf dem Wasserbade 12 Stunden erwärmt. Die alkoholische Lösung in Wasser gegossen, ergiebt eine Ausscheidung eines Krystallbreies. Es wird aus siedendem Wasser umkrystallisirt, wobei

das Methylthiënylacetoxim als blendend weisse Krystallmasse erhalten wird vom ungefähren Schmp. 110° C. unter vorherigem Erweichen. Der Körper ergab folgende Werthe bei der Analyse:

0.1980 g Substanz gaben 18.6 ccm feuchten Stickstoff bei einer Temperatur von 18° C. und einem Barometerstande von 719 mm.

	Gefunden	Ber. für C_6H_7NOS
N	10.24	9.93 pCt.

Der Körper giebt mit Isatin und Schwefelsäure keine charakteristische Reaktion.

Acetothiënon und Phenylhydrazin.

Acetothiënonphenylhydrazin $C_4H_3SC\begin{cases}CH_3\\N\text{---}NHC_6H_5\end{cases}$.

2 g Acetothiënon und 4.7 g salzsaures Phenylhydrazin und essigsaures Natron werden in wässeriger Lösung zusammengebracht, öfters umgeschüttelt und auf dem Wasserbade erwärmt. Auf dem Boden des Gefässes befindet sich ein Oel, welches kaum von dem zugegebenen Acetothiënon zu unterscheiden ist, allein beim Erkalten erstarrt dasselbe zu einer Krystallmasse. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet das Acetothiënonphenylhydrazin hellgelb gefärbte, büschelförmig gruppirte Nädelchen vom Schmp. 96° C. Eine Analyse ergab:

0.2300 g Substanz gaben 27.8 ccm feuchten Stickstoff bei 17.5° C. und 721 mm Barometerstand.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{12}N_2S$
N	13.22	12.96 pCt.

Acethothiënonphenylhydrazin färbt sich nach kurzer Zeit dunkel und zersetzt sich nach einigen Wochen vollständig.

Oxydation des Acetothiënons.

Nach der Theorie, welche Victor Meyer über die Constitution des Thiophens und seiner Derivate entwickelte[1]), muss das Acetothiënon in 2 Isomeren vorkommen und es schien von Interesse durch Oxydation des von mir dargestellten eine der bekannten Thiophensäuren zu erhalten.

Folgendes Verfahren führte zum Ziel. Es wurde eine alkalische Kaliumpermanganatlösung hergestellt von dem Gehalt, wie Weith[2]) für die Oxydation der Orthotolylsäure angiebt. Die Einwirkung auf das Acetothiënon beginnt schon in der Kälte nach einigem Stehen und wurde durch Erhitzen auf dem Wasserbade vollendet. Nach dem

[1]) Diese Berichte XVII, 1536.
[2]) Beilstein, Org. Chem. p. 59.

Ansäuern liess sich aus der wässerigen Lösung mit Aether ein weisser, gut krystallisirender Körper isoliren, der leicht löslich in Alkalien war und sich sublimiren und destilliren liess. Die gut gereinigte Säure zeigte nach wiederholter Sublimation und Krystallisation den constanten Schmelzpunkt 124.5° C. und ergab folgende Werthe bei der Analyse:

0.1738 g Substanz gaben 0.3120 g Kohlensäure entsprechend 0.08509 g Kohlenstoff und 0.0674 g Wasser entsprechend 0.007488 g Wasserstoff.

0.1704 g Substanz gaben 0.3115 g $BaSO_4$ entsprechend 0.04278 g Schwefel.

	Gefunden	Ber. für C_4H_3SCOOH
C	47.13	46.88 pCt.
H	3.63	3.12 »
S	25.10	25.00 »

Mit Isatin und Schwefelsäure tritt beim Erwärmen die indopheninblaue Färbung in schönster Weise ein. (α-Thiophensäure Fp. 118°, Sdp. 258°. β-Thiophensäure Fp. 126.5°,[1]) Sdp. 260°.) Ich hoffe, in Bälde den Nachweis der Identität dieser Säure mit einer der Thiophensäuren durch Darstellung von Derivaten erbringen zu können.

Nitrirung von Acetothiënon.

Nach vielen vergeblichen Versuchen, Thiophen oder Derivate zu nitriren, die von Hrn. Prof. V. Meyer und seinen Schülern angestellt waren, gelang mir bereits im vorigen Semester[2]) die Nitrirung des Acetylthiophens. Nach vielfachen Abänderungen fand ich folgendes Verfahren als das zweckdienlichste: Es wird das Acetothiënon vorsichtig in rauchende Salpetersäure eingetragen, welche auf —8° abgekühlt ist. Sobald das Zutropfen beendigt ist, wird in Wasser gegossen, wobei sich eine weisse Emulsion bildet, welche bald sich in ein Haufwerk verfilzter Krystallnadeln auflöst. Dieselben werden abfiltrirt und das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt. Der Nitrokörper wird in Aether gelöst, mit Natronlauge geschüttelt (wobei sich die Lösung dunkelroth färbt), um allfällig gebildete Nitrothiophensäure wegzunehmen. Nun wird die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen, getrocknet und der Aether verdunsten gelassen. Geschieht das Ab-

[1]) Der Schmelzpunkt der β-Thiophensäure liegt nicht bei 129°, wie Hr. Nahnsen in seiner Abhandlung irrthümlich angegeben hat, sondern bei 126.5°, und derselbe hat mich ersucht, diese Berichtigung hier anzubringen.

[2]) Diese Berichte XVII, 2073.

dunsten rasch, so wird eine Krystallmasse erhalten, welche bei 86° C. etwa zur Hälfte schmilzt, wogegen die andere Hälfte erst bei 108° C. vollständig sich verflüssigt. Die Annahme, dass ein Mono- und ein Dinitrokörper entstanden, war durch die Resultate der Analyse ausgeschlossen:

I. 0.1120 g Substanz gaben 8.55 cm³ feuchten Stickstoff bei 21.5° C. und 723 mm Barometerstand.

II. 0.1810 g Substanz gaben 14.0 cm³ feuchten Stickstoff bei 22° C. und 724.5 mm Barometerstand.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_6H_5SNO_3$
N	8.31	8.34	8.19 pCt.

Es konnte die Schmelzpunktsdifferenz daher nur 2 Isomeren zuzuschreiben sein, und es gelang mir, in der Folge dieselben zu trennen.

Lässt man nämlich die ätherische Lösung langsam verdunsten, so bildet sich an den Wänden des Gefässes eine Krystallkruste, während auf dem Boden desselben bis 1 cm lange, vierseitige, glasglänzende, strahlig angeordnete, hellgelbe Prismen anschiessen. Dieselben zeigen den scharfen Schmelzpunkt 122.5° C. Die Krystallkruste schmilzt theilweise bei 86° C. Dieselbe wird in siedendem Alkohol gelöst und erkalten gelassen, wobei das höher schmelzende Produkt auskrystallisirt. Wird dies einige Male wiederholt, so gelingt es, aus den Mutterlaugen einen Nitrokörper zu isoliren, der in kleinen, glänzenden Blättchen krystallisirt und den scharfen Schmelzpunkt 86° C. zeigt. Die Ausbeute an Nitrokörpern beträgt bis 85 pCt. der Theorie. Auf die Haut gebracht erzeugen dieselben ein brennendes Gefühl, namentlich nach dem Benetzen der betr. Stellen.

Ueber die Oxydation und Bromirung dieser Körper hoffe ich in Bälde einiges mittheilen zu können, ebenso bin ich mit Versuchen beschäftigt, ausgehend von dem einen der bereits erhaltenen Nitroacetothiënone nach dem Verfahren von Gevekoht zu einem dem Indigo analog constituirten Körper zu gelangen.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

567. Victor Meyer u. Otto Stadler: Nitrirung des Thiophens.

(Eingegangen am 13. November.)

Seit der Auffindung des Thiophens im Theerbenzol, zumal seit Constatirung der grossen Aehnlichkeit aller seiner Derivate mit den Abkömmlingen des Benzols, ist oft versucht worden, das Thiophen zu nitriren, um womöglich zu der dem Anilin correspondirenden Base zu gelangen. Während nun sämmtliche, in den letzten zwei Jahren angestellten Nitrirungsversuche erfolglos blieben, ist es uns jetzt endlich gelungen, die Bedingungen aufzufinden, unter welchen die Reaktion gelingt. Sie bestehen darin, nicht reines oder mit einer Flüssigkeit verdünntes Thiophen, sondern mit Thiophendampf gesättigte Luft bei gewöhnlicher Temperatur auf Salpetersäure einwirken zu lassen.

Durch rothe rauchende Salpetersäure wird mittelst der Strahlpumpe ein mässig lebhafter Luftstrom geleitet, welcher zuvor eine, mit Thiophen beschickte Flasche passirte. Auf 25 ccm Salpetersäure kamen ca. 8 ccm Thiophen. Nach mehrstündigem Durchleiten theilt sich die Flüssigkeit in zwei ungefähr gleichgrosse Schichten. Man giesst in Wasser und sammelt das schwere Oel, von welchem durch Ausschütteln der wässerigen Flüssigkeit mit Aether noch mehr gewonnen werden kann. Die wiederholt mit Wasser und ganz verdünnter Natronlauge gewaschene Flüssigkeit liefert nach Verdunstung des Aethers ein gelbes Oel, welches durch Destillation mit Wasserdampf in Mono- und Binitrothiophen zerlegt wird. Da auch das letztere mit Dampf etwas flüchtig ist, so ist wiederholtes Wechseln der Vorlage nothwendig.

Das Mononitrothiophen scheidet sich aus dem wässerigen Destillate direct ab; ein Rest wird mit Aether ausgesogen. Da es bald erstarrt, lässt es sich durch Abpressen und einmalige fractionirte Destillation direct rein erhalten.

Binitrothiophen bleibt im Rückstande und scheidet sich beim Erkalten der wässerigen Flüssigkeit aus.

Die Destillation mit Wasser kann übrigens auch unterbleiben, da sich das Rohprodukt durch gewöhnliche fraktionirte Destillation recht gut in seine Bestandtheile zerlegen lässt.

Ausser Mono- und Binitrothiophen erhielten wir bei der Rectifikation ein Oel, dessen Siedepunkt zwischen dem jener beiden liegt, und das wohl nur eine Mischung beider ist; denn eine Probe krystallisirten Mononitrophens, mit ebenfalls krystallisirtem Dinitrothiophen zusammengeschmolzen, liefert ein gleiches Oel, das bisher nicht wieder erstarrt ist.

Mononitrothiophen.

Das Mononitrothiophen, durch Abpressen und Destillation gereinigt, besitzt auffallenderweise Eigenschaften, welche mehr an das Paranitrotoluol, als an das Nitrobenzol erinnert. Mit dem erstern besitzt es geradezu täuschende Aehnlichkeit. Die schwach lichtgelbe Farbe, die Leichtigkeit, mit welcher es, wenn geschmolzen, zu grossen Prismen erstarrt und das Verhalten bei der Destillation und Sublimation sind ganz diejenigen des Paranitrotoluols. Der angenehme Bittermandelölgeruch ist von dem des Nitrobenzols und Nitrotoluols nicht zu unterscheiden. Nitrothiophen siedet vom ersten bis zum letzten Tropfen constant bei 224—225° (corrg.), erstarrt nach der Destillation sofort und schmilzt bei 44°. Am Lichte färbt es sich allmählich roth. In Alkalien ist es unlöslich. Durch Auflösen in rauchender Salpetersäure geht es glatt in Binitrothiophen über. Isatin und Schwefelsäure gegenüber verhält sich das Nitrothiophen indifferent.

Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_4H_3S{-}NO_2$	Gefunden
N	10.85	10.84 pCt.
S	24.80	24.65 »

Sobald wir in den Besitz grösserer Mengen gelangt sein werden, soll der Körper einem eingehenden Studium unterworfen werden.

Binitrothiophen.

Durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, bildet es gelbe Blättchen, welche in heissem Wasser ziemlich löslich sind. Alkalilauge zersetzt dieselben allmählich unter Rothfärbung. Der Schmelzpunkt liegt bei 52°. Mit Wasserdampf ist der Körper etwas flüchtig. Er siedet ziemlich unzersetzt gegen 290°. [1])

Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_4H_2S(NO_2)_2$	Gefunden	
N	16.09	16.01	— pCt.
S	18.38	18.35	18.41 »

Mit Zinn und Salzsäure versetzt, veranlasst das Binitrothiophen sofortige Reduktion unter stürmischem Aufsieden.

Das rohe Binitrothiophen enthält, ausser dem beschriebenen Körper, mindestens noch ein

---

[1]) Metadinitrobenzol, dessen Siedepunkt noch Niemand bestimmt zu haben scheint, siedet sehr constant und unzersetzt bei 297° (corr.)

Isomeres Dinitrothiophen,

welches bei 75—76° schmilzt, im Gegensatz zum andern in Nadeln krystallisirt und mit Wasserdämpfen etwas leichter flüchtig ist.

Seine Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
N	16.09	16.09 pCt.

Wir hoffen, nun auch bald über Amidoderivate des Thiophens berichten zu können.

Zürich, November 1884.

568. Traugott Sandmeyer: Ueber die Ersetzung der Amidgruppe durch Chlor, Brom und Cyan in den aromatischen Substanzen.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 13. November.)

Ersetzung der Amidogruppe durch Chlor.

In Fortsetzung der Untersuchung über die katalytische Wirkung von Kupferchlorür auf Diazoverbindungen (diese Berichte XVII Heft 12, S. 1633[1]) war ich zuerst bestrebt, die schon erwähnte Doppelverbindung von Kupferchlorür mit Diazobenzolchlorid zum Zwecke der Analyse rein darzustellen. Leider war mir dies unmöglich, denn trotzdem ich mit sehr verdünnten und abgekühlten Lösungen arbeitete, ging jener gelbe Niederschlag, kaum gebildet, unter Stickstoffentwickelung in Zersetzung über, wobei er sich braun färbte und durch ausgeschiedenes Chlorbenzol schmierig wurde. Mit Alkohol gewaschen, liess derselbe reines Kupferchlorür auf dem Filter zurück. So blieb mir, indem ich auf die experimentelle Begründung der aufgestellten Formeln Verzicht leisten musste, nur noch übrig, Repräsentanten anderer Körperklassen auf ihr Verhalten jener Reaktion gegenüber zu prüfen. Folgendes sind die bezüglichen Versuche und Resultate.

Umwandlung von Metanitranilin in Metachlornitrobenzol.

4 g Metanitranilin, 7 g concentrirte Salzsäure (spec. Gew. 1.17), 100 g Wasser und 20 g einer 10procentigen Kupferchlorürlösung wur-

[1]) Ich beschrieb damals die Umwandlung von Anilin in Chlorbenzol und von Metamidobenzoësäure in Chlorbenzoësäure.

den in einem Kölbchen mit Rückflussrohr fast zum Sieden erhitzt und unter starkem Schütteln eine Lösung von 2.5 g Natriumnitrit in 20 g Wasser aus einem Scheidetrichter tropfenweise zugesetzt. Jeder Tropfen verursachte beim Zusammentreffen mit obiger Mischung eine lebhafte Stickstoffentwickelung und zugleich schied sich ein schweres, braunes Oel ab, das beim Erkalten am Boden des Kölbchens sich ansammelte und durch Abkühlen mittelst Eis zum Erstarren gebracht wurde. Nach dem Abpressen und Trocknen erhielt ich 4 g Metanitrochlorbenzol, das nach einmaliger Destillation ein reines Produkt vom Schmelzpunkt 45° gab.

Umwandlung des Paratoluidins in Parachlortoluol.

10.7 g Paratoluidin, 20.6 g concentrirte Salzsäure, 120 g Wasser, 50 g Kupferchlorürlösung wurden mit 7 g Natriumnitrit in 30 g Wasser in gleicher Weise versetzt und mit Wasserdampf destillirt; das Destillat zur Entfernung von gebildetem Kresol mit Natronlauge gewaschen, abgehoben, getrocknet und fraktionirt, wodurch ich 8 g zwischen 156 bis 157° (uncorrigirt) siedendes Parachlortoluol erhielt.

Erwähnenswerth ist hier, dass beim Zusammengiessen einer gesättigten Lösung von salzsaurem Anilin, Nitranilin, besonders aber von salzsaurem Paratoluidin mit Kupferchlorürlösung prachtvoll krystallisirende Doppelsalze ausfallen, die sich aber beim Erwärmen wieder lösen.

Orthochlortoluol aus Orthotoluidin.

Orthotoluidin der gleichen Behandlung unterworfen, ergab, obgleich der Versuch mehrere Mal mit verschiedenen Mischungsverhältnissen angestellt wurde, eine geringe Ausbeute. Beim Destilliren gingen zwar beträchtliche Mengen eines Oeles über, das aber zum grösseren Theil in Natronlauge löslich, also mit Orthokresol gemischt war. Aus 21.5 g Orthotoluidin erhielt ich blos 8 g zwischen 153 bis 154° (uncorrigirt) siedendes Orthochlortoluol. Die gleiche Beobachtung machte ich auch beim Orthoamidophenol, so dass es fast den Anschein hat, als ob die Orthoverbindungen diesen Austausch weniger leicht eingehen als diejenigen der Meta- und Parareihe, doch müssen noch weitere Belege hierfür gesammelt werden.

Orthoamidophenol.

7 g salzsaures Orthoamidophenol, 6 g concentrirte Salzsäure, 100 g Wasser, 30 g Kupferchlorürlösung mit 3.5 g Natriumnitrit in 30 g Wasser, wie schon beschrieben, zusammengebracht und destillirt, er-

gaben nach dem Waschen mit Wasser 2 g reines, zwischen 170—171° (uncorrigirt) siedendes Orthochlorphenol.

Umwandelung der Diamine in Dichlorbenzole.

I. Paraphenylendiamin.

Von Interesse war es, im Weiteren Diamine auf ihr Verhalten gegenüber dieser Reaktion zu prüfen, wozu ich erstens salzsaures Paraphenylendiamin wählte. 1.8 g dieser Substanz, 2 g concentrirte Salzsäure, 20 g Wasser und 5 g Kupferchlorürlösung wurden mit 1.4 g Natriumnitrit in 8 g Wasser in bekannter Weise gemischt. Kaum waren die ersten Tropfen dieser Lösung zugesetzt, als sich schon die Kühlröhre im Innern mit langen, weissen Nadeln von Paradichlorbenzol bekleidete, von welchem ich dann auch 0.9 g vom Schmelzpunkt 55° erhielt. Interessant ist, dass beide Amidogruppen gleichzeitig durch Chlor ersetzt werden, während es doch nur schwierig gelingt, dieselben gleichzeitig zu diazotiren.

II. Metaphenylendiamin.

Noch auffallender war es aber, dass auch Metaphenylendiamin, das sich doch gar nicht normal diazotiren lässt, sondern mit salpetriger Säure sofort in Triamidoazobenzol übergeht, durch Diazotirung bei Siedehitze und bei Gegenwart von Kupferchlorür in Metadichlorbenzol übergeführt wurde. 8 g Metaphenylendiamin lieferten allerdings nur 2 g reines Metadichlorbenzol vom Siedepunkt 168° (uncorr.).

Ersetzung der Amidogruppe durch Brom.

Dass sich auf analoge Weise statt Chlor auch Brom an Stelle von Amid in den Benzolkern einführen lässt, war vorauszusehen, nur musste ich die Anwendung von Bromwasserstoffsäure ihrer Kostbarkeit wegen zu vermeiden suchen, was mir auch durch Zusatz von Bromkalium gelang.

Umwandelung von Anilin in Brombenzol.

12.5 g krystallisirter Kupfervitriol (½ Molekül in Decigrammen), 36 g Bromkalium (3 Moleküle), 80 g Wasser, 11 g Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1.8 (1 Molekül) und 20 g Kupferspähne wurden in einem Kölbchen mit Steigrohr bis annähernd zur Entfärbung gekocht, hierauf setzte ich 9.3 g Anilin (1 Molekül) hinzu, erhitzte wieder bis fast zum Kochen und liess aus einem Scheidetrichter unter heftigem Schütteln eine Lösung von 7 g Natriumnitrit (1 Molekül) in 40 g Wasser tropfenweise in das mit Rückflusskühler versehene Kölbchen einfliessen. Nachher wurde destillirt, das Produkt mit Natronlauge

und Wasser gewaschen, mit Aether extrahirt, getrocknet und fraktionirt und eine Ausbeute von 9 g zwischen 150—152° (uncorrigirt) siedendem Brombenzol erzielt. Weitere Versuche in dieser Richtung habe ich vorläufig nicht angestellt.

Ersetzung der Amidgruppe durch Cyan.

Von bedeutend grösserer Wichtigkeit als die vorhergehenden Versuche musste die Möglichkeit einer Substitution der Diazogruppe durch Cyan erscheinen, was man bei der Aehnlichkeit desselben mit den Halogenen annehmen konnte.

25 g krystallisirter Kupfervitriol wurden in 150 g Wasser durch Erwärmen gelöst und der heissen Lösung 28 g 96 procentiges Cyankalium zugesetzt. Der anfänglich unter Cyangasentwickelung entstandene Niederschlag löste sich bald wieder auf, worauf ich zu der, in einem Kolben mit Rückflusskühler und Scheidetrichter befindlichen und auf ca. 90° erhitzten Lösung unter tüchtigem Schütteln eine Diazobenzolchloridlösung langsam einfliessen liess. Diese letztere wurde bereitet durch Mischen von 7 g Natriumnitrit, gelöst in 20 g Wasser, mit der Lösung von 9.3 g Anilin in 80 g Wasser und 20.6 g Salzsäure (spec. Gewicht 1.17). Alsdann wurde das ganze Gemisch der Destillation unterworfen, das übergehende Oel mit Aether extrahirt, mit Natronlauge und verdünnter Schwefelsäure gewaschen und fraktionirt, wodurch ich 6.5 g constant bei 184° (uncorr.) siedendes Benzonitril erhielt, gleich 63 pCt. der Theorie. Käufliches, reines Benzonitril im gleichen Fraktionirkölbchen destillirt, zeigte ebenfalls den Siedepunkt von 184°. Einige Tropfen des erhaltenen Produktes wurden durch alkoholisches Kali verseift, die mit Salzsäure abgeschiedene Benzoësäure sublimirt und deren Schmelzpunkt gleich 120° gefunden.

Der Vorzug dieser neuen Synthese von Nitrilen vor den bis jetzt bekannten besteht, ausser ihrer ungemeinen Einfachheit, in der niederen Temperatur, die sie erfordert, welche erlaubt, auch substituirte Amide anzuwenden. So bin ich eben beschäftigt, die noch unbekannten ersten Nitrile der Phtalsäuren, die Cyanbenzoësäuren, aus den drei Amidobenzoësäuren darzustellen. Ausserdem will ich noch die Einführung von Fluor, Sulfo- und Ferrocyan u. s. w. versuchen.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer, 10. November 1884.

569. G. A. Barbaglia: Ueber den Sulfovaleraldehyd.

Zweite Mittheilung.

(Eingegangen am 13. November.)

Anschliessend an meine erste Mittheilung[1]), in welcher ich nachwies, dass Schwefel auf den Valeraldehyd bei etwa 250° C. folgender Gleichung gemäss reagirt:

$$4\,C_5H_{10}O + S_2 = 2\,C_5H_{10}S + 2\,C_5H_{10}O_2,$$

füge ich heute hinzu, dass dies nicht die einzige Reaktion ist, sondern dass je nach den Mengenverhältnissen der beiden Körper und nach dem Grade der Erhitzung noch Nebenreaktionen stattfinden, bei welchen folgende Körper auftreten:

1. Unter den gasförmigen Produkten bemerkt man Schwefelwasserstoff, dessen Quantität mit der Digestionstemperatur des Gemisches in dem Grade wächst, dass über 300° die Röhren springen.

2. Aus den zum Theil flüssigen Produkten wird eine von 200° C. bis 300° C. übergehende Fraktion abgeschieden, als eine schwere, lebhaft-rothe Flüssigkeit von widerlichem, an Zwiebeln und faule Eier erinnernden Geruch, deren Menge mit dem Gewicht des angewandten Schwefels steigt.

3. Aus den zum Theil festen Produkten lässt sich eine von 250 bis 300° C. destillirende Flüssigkeit isoliren, welche in der Kälte prismatische Krystalle absetzt; selbige wurden von der Flüssigkeit getrennt, zwischen Filterpapier getrocknet und aus Alkohol (90 pCt.) umkrystallisirt; sie sind hellgelb, seidenglänzend, besitzen einen unangenehmen Geruch, schmelzen bei 94.5°, sublimiren, vorsichtig erwärmt, ohne Zersetzung und verkohlen durch stärkeres Erhitzen unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff.

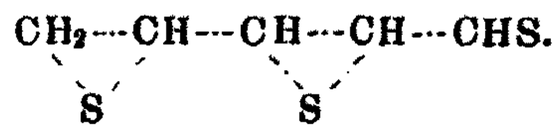
Sie lösen sich nicht in Wasser, dagegen sehr leicht in Aether und in Alkohol, besonders in siedendem; die Lösungen schwärzen nicht Bleipapier. — Die Analysen ergaben:

	Ber. für $C_5H_6S_3$	Gefunden	
C	37.04	37.77	37.58
H	3.70	4.07	3.72
S	59.26	58.16	59.27
	100.00.		

Der neue Körper wäre also Trisulfovaleraldehyd, könnte aus dem früher beschriebenen Monosulfovaleraldehyd nach folgender Gleichung entstanden sein:

$$C_5H_{10}S + S_2 = C_5H_6S_3 + 2H_2S$$

und demgemäss die Structurformel besitzen:



[1]) Diese Berichte XIII, 1574.

Ich erlaube mir schliesslich hinzuweisen auf die schon so häufig von andern und von mir beobachtete Thatsache, dass die chemischen Reaktionen zwischen zwei festen Körpern[1]), zwischen zwei nicht vermischbaren Flüssigkeiten und zwischen einem flüssigen Körper und einer festen, in ersterem nicht löslichen Substanz, nicht so einfach verlaufen, wie die Reaktionen zwischen Gasen, zwischen einem Gas und einer Flüssigkeit, zwischen einer Flüssigkeit und einem in dieser löslichen festen Körper und zwischen zwei in jedem Verhältniss mischbaren Flüssigkeiten.

Pisa. Chemisches Universitätslaboratorium.

---

570. G. A. Barbaglia: Ueber ein viertes Alkaloïd (Parabuxinidin) des Buxbaums, Buxus sempervirens L.

(Eingegangen am 13. November.)

Aus den grünen Blättern und Zweigen des Buxbaums wurde nach den üblichen Methoden eine grosse Quantität von alkaloïdartiger Substanz ausgezogen und in der nämlichen Weise behandelt, wie ich es früher für die Trennung der drei Farbstoffe: Buxverdin, Buxorubin und Buxoxanthin angegeben habe.[2])

Ich löste die Substanz in Alkohol und neutralisirte die Flüssigkeit vollständig mit einer alkoholischen Lösung von Oxalsäure unter Vermeidung eines Ueberschusses. Der entstandene, weisse Niederschlag wurde von der Flüssigkeit getrennt, einige Mal mit destillirtem Wasser gekocht, in verdünnter, wässeriger Oxalsäure gelöst und schliesslich die erhaltene Flüssigkeit in einem Scheidetrichter heftig mit Aether unter Zusatz von kohlensaurem Natron (bis zur alkalischen Reaktion) geschüttelt.

Die abgehobene, ätherische Lösung wurde nach Filtration vom Buxinidin sehr stark eingeengt und schied nach dem Erkalten Krystalle eines neuen Alkaloïds aus, welches ich Parabuxinidin nennen

[1]) Atti della Società Toscana di Scienze Naturali (Pisa) Vol. IV, fasc. 2 pag. 168. — Diese Berichte XIII, 1572. — Gazzetta chimica italiana XI (1881), 84.

[2]) Rendiconti del R. Istituto Lombardo Vol. IV, fasc. VIII. — Atti della Società Toscana di Scienze Naturali Vol. IV, fasc. I, pag. 67. — Idem, Adunanza 4 maggio 1883. — Gazzetta chimica italiana T. XIII (1883), pag. 249.

will. Dieses Alkaloïd bildet dünne, farblose, durchsichtige, mikroskopische Prismen, ist in Wasser unlöslich, dagegen sehr löslich in Alkohol, und diese Lösung färbt, wenn auch sehr verdünnt, Curcumapapier tief roth; sie giebt mit einer alkoholischen Lösung von Oxalsäure einen weissen, schweren Niederschlag, der nicht plötzlich ausfällt, sondern je nach dem Concentrationsgrad der Lösung sich langsamer oder schneller bildet.

Dieser Niederschlag krystallisirt in schönen durchsichtigen, farblosen, rhombischen, mikroskopischen Tafeln, ist unlöslich in Wasser und in Alkohol und giebt nach dem Lösen in wässeriger Oxalsäure mit Natriumcarbonat eine in Aether lösliche Fällung.

Der Körper enthält Stickstoff, schmilzt leicht, hat einen sehr bitteren Geschmack und verbrennt vollständig auf Platinblech mit russender Flamme.

In diesem Parabaxinidin scheint ein chemisches Individuum vorzuliegen, welches ich näher zu studiren beabsichtige.[1])

Pisa, Chemisches Universitäts-Laboratorium.

---

571. P. Gucci: Ueber die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffes auf das *m*-Phenylendiamin.

(Eingegangen am 13. November.)

Bei dem Studium der Reaktion zwischen Phenylendiamin und Schwefelkohlenstoff, welche viel complicirter als diejenige des Schwefelkohlenstoffs auf Anilin verläuft, bin ich zu folgendem Resultat gelangt.

Eine Lösung von 30 g ganz reinem, aus Dinitrobenzol dargestelltem Phenylendiamin (Schmp. 63°) in 90 g absolutem Alkohol, wurde mit 30 g Schwefelkohlenstoff versetzt und die Mischung in einen Kolben gethan, an welchen sich der Reihe nach ein Kühler, ein Trockenapparat und ein mit Kupfersulfatlösung gefüllter Kugelapparat schloss. Die Reaktion zwischen beiden Körpern ist bei gewöhnlicher Temperatur fast unbemerkbar, erwärmt man aber auf dem Wasserbade, so färbt sich die Flüssigkeit roth, und es findet reichliche Schwefelwasserstoffentwicklung statt, welche ungefähr acht Stunden andauert. Nach dieser Zeit zeigt die Flüssigkeit eine tief rothe Farbe und beginnt dünne, scharf begrenzte, carminrothe Kry-

---

[1]) In der *Gazzetta Chimica Italiana* werde ich diese beiden Arbeiten ausführlicher mittheilen.

stalle abzuscheiden, während die Entwickelung des Schwefelwasserstoffes gänzlich aufhört. Als ich bemerkte, dass sich die Krystalle mit einem gelben, amorphen Pulver bedeckten, unterbrach ich die Reaktion.

Die Krystalle zeigen prismatische Form, sind unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol und lösen sich sehr leicht in Ammoniak mit orangegelber Farbe. Aus dieser Lösung scheiden sich die Krystalle wieder ab, wenn man vorsichtig von 50 bis 60° C. erwärmt, andernfalls zersetzt sich die Substanz vollständig in Schwefelwasserstoff und in ein gelbes, amorphes, in warmem Ammoniak wenig lösliches Pulver. Die nämliche Zersetzung erleiden die Krystalle, wenn sie feucht bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt werden. Im übrigen sind sie ziemlich beständig, doch werden sie vom Lichte geschwärzt.

Die bei der Elementaranalyse gefundenen Zahlen stimmen mit der Formel $C_8H_6N_2S_3$ überein:

	Berechnet für $C_8H_6N_2S_3$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	42.48	43.91	44.37
H	2.65	3.60	3.82
N	12.39	13.46	13.36
S	42.48	40.93	40.30
	100.00	101.90	101.85

Diese analytischen Resultate könnten nach meiner Meinung zu keiner anderen empirischen Formel als der eben angegebenen führen, welche einem Sulfocarbonylphenylendiaminsulfocarbonat (Phenylensulfocarbamidsulfocarbonat),

$$C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} NH \\ NH \end{matrix} \right\rangle SC.S_2C,$$

entspricht.

Die Instabilität der Verbindung zeigt sich an den schwankenden Werthen für Kohlenstoff, Schwefel und Stickstoff; vielleicht sind die Abweichungen auf die Bildung einer Verbindung $C_6H_4(NSC)_2$ zurückzuführen, welcher die Procentzahlen C = 50.03, H = 2.09, N = 14.54, S = 33.34 entsprechen.

Die rothe Mutterlauge von den Krystallen wurde von neuem in dem oben beschriebenen Apparat erwärmt: Schwefelwasserstoff entwich wiederum, und nach und nach schied sich eine gelbe, amorphe Substanz aus, welche nach dem Filtriren und Trocknen sich als in Wasser, Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol und sogar in kaltem Ammoniak vollständig unlöslich erwies.

Nach wiederholtem Waschen mit Ammoniak ergab die Substanz die folgenden Zahlen, welche zur Formel $C_{20}H_{20}N_6S_2$ führen:

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.
C	58.83	58.24	58.51	58.85
H	4.91	5.27	—	5.17
N	15.68	17.00	16.39	—
S	20.58	20.82	19.42	—
	100.00	101.33	—	—

Man könnte diese Substanz also als das Additionsprodukt entweder aus einem Molekül von $C_6H_4 <^{N=CS}_{N=CS}$ und 2 Molekülen Phenylendiamin:

$$C_6H_4 <^{N=SC.C_6H_4N_2H_4}_{N=SC.C_6H_4N_2H_4},$$

oder aus 3 Molekülen Phenylendiamin mit 2 Molekülen Schwefelkohlenstoff weniger 2 Molekülen Schwefelwasserstoff betrachten und letzteren Falles mit dem Namen Disulfocarbonyltriphenylendiamin bezeichnen.

$$\begin{array}{l} C_4H_4 <^{NH_2}_{NH} >^{SC} \\ C_6H_4 <^{NH}_{NH} >^{SC} \\ C_6H_4 <^{NH}_{NH_2} \end{array}.$$

Als die Mutterlauge von vorstehender Verbindung in Wasser gegossen wurde, entstand ein reichlicher, orangegelber, amorpher, an der Luft beständiger Niederschlag, welcher, abweichend von den beiden vorher erwähnten Körpern, sich äusserst leicht in Alkohol löst. Nach Auswaschen mit warmem Wasser und bis zum constanten Gewicht über Schwefelsäure getrocknet, ergab die Substanz bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

	Berechnet I.	II.	Gefunden I.	II.	III.	IV.
C_{12}	144	54.75	55.24	56.08	56.07	55.57
H_{13}	13	4.94	6.65	4.56	5.23	5.04
N_3	42	24.34	24.73	23.06	24.72	—
S_3	64	15.97	16.08	—	—	—

Die analytischen Daten führen also zur empirischen Formel $C_{12}H_{13}N_3S_2$. In welchem Verhältnisse nun dieser Körper zum Phenylendiamin und zu den verschiedenen schon besprochenen Körpern steht, ist unentschieden. Doch möchte ich darauf aufmerksam machen, dass nach Maassgabe der Analysen, welche mit Substanzen verschiedener Darstellungen angestellt wurden, ein einheitlicher Körper vorzuliegen scheint.

Pisa, Chemisches Universitäts-Laboratorium des Professor G. A. Barbaglia.

572. P. Gucci: Neue Methode zur Trennung des Kupfers vom Cadmium.

(Eingegangen am 13. November.)

Es ist bekannt, dass man in vielen Laboratorien versucht hat, das von Fresenius und Haidlen[1]) zur Trennung des Kupfers vom Cadmium vorgeschlagene Kaliumcyanid durch weniger giftige Agentien zu ersetzen. Zu diesem Zweck benutzt man z. B. nach Stromeyer Ammoniumcarbonat, nach Rivot Kaliumsulfocyanid und nach A. W. Hofmann[2]) verdünnte Schwefelsäure.

Ich habe nun ein anderes Verfahren vorzuschlagen, welches, wie mir scheint, leicht und schnell zum Resultat führt, und welches wir in unserem Laboratorium mit vielem Vortheil angewandt haben.

Zu der Flüssigkeit, aus welcher vorher das Wismuth mit überschüssigem Ammoniak niedergeschlagen ist, und welche noch Kupfer und Cadmium enthält, fügt man Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure oder Schwefelsäure so lange hinzu, bis sich die Hydroxyde beider Metalle wieder gelöst haben. Dann setzt man eine Lösung von (10 pCt.) Ammoniumbenzoat in schwachem Ueberschuss hinzu, wodurch Kupferbenzoat niederfällt. Das Cadmium wird dann am besten mit Ammoniak und Schwefelammonium nachgewiesen.

Durch geringen Ueberschuss von Ammoniumbenzoat gelingt die Trennung der beiden Metalle so vollkommen, dass man sich dieser Methode mit Vortheil auch bei der quantitativen Analyse bedienen kann.

Der auf gewogenem Filter gesammelte und, wie angegeben, gewaschene Niederschlag wird getrocknet und in einem Platin- oder Porzellantiegel verbrannt. Das reducirte Kupfer wird mit Salpetersäure oxydirt, dann geglüht und gewogen. In der Flüssigkeit wird das Cadmium bestimmt. Da es zu weit führen würde, wenn ich hier alle analytischen Resultate erwähnen wollte, die ich nach dieser Methode erhalten habe, so will ich mich darauf beschränken, die Resultate zweier Analysen anzuführen, und zwar diejenigen, welche sich von den berechneten Zahlen am meisten entfernen, resp. ihnen am nächsten kommen.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
Kupfer	0.2318	0.2312	0.2296

[1]) Ann. Chem. Pharm. XLIII, 129.

[2]) A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. CXV, 286.

Schliesslich möchte ich betonen, dass vorliegendes Verfahren auch dann sehr genaue Resultate giebt, wenn sehr wenig Cadmium neben viel Kupfer vorhanden ist.[1])

Pisa. Chemisches Universitäts-Laboratorium des Professor G. A. Barbaglia.

---

573. H. Silberstein: Zur Kenntniss der Betaine.

(Eingegangen am 10. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die klassischen Untersuchungen Hofmann's über das Verhalten der Ammoniumbasen bei höherer Temperatur, die zur näheren Präcisirung der Werthigkeit des Stickstoffs führten, gewannen in den letzten Jahren ein erneutes Interesse, indem es demselben Forscher gelang, durch Destillation der Ammoniumbasen des Piperidins und des Coniins zwei neue Kohlenwasserstoffe, das Piperylen und das Conylen, zu gewinnen[2]). Diese Entdeckungen gewähren nicht nur einen tieferen Einblick in die Constitution dieser beiden Alkaloide, sondern es wurde auch durch sie die Chemie um eine neue Methode zur Ermittelung der Constitution der complicirten organischen Basen bereichert.

Von den anderweitigen organischen Stickstoffverbindungen, in welchen der Stickstoff als fünfwerthig angenommen wird, sind nur wenige in Betreff ihres Verhaltens beim Erhitzen untersucht worden und speciell über die Betaine liegen nur sehr spärliche Angaben vor. (Die von Gerichten ermittelte Thatsache, dass das Pyridinbetainchlorid beim Erhitzen in Pyridin, Chlormethyl und Kohlensäure zerfällt[3]), ist mir erst im Verlauf dieser Untersuchung bekannt geworden.) Ich habe daher das Verhalten der Betaine bei höherer Temperatur etwas näher studirt und wählte zu diesem Zweck das Betain der am leichtesten zugänglichen Base — des Dimethylanilins.

Das Phenylbetain, sowie dessen Ester wurden von Zimmermann aus Monochloressigsäure resp. Monochloressigsäureäthyläster und Dimethylanilin dargestellt[4]). Was die Darstellung des Phenylbetainesters anbelangt, will ich nur bemerken, dass auch bei mehrstündigem Erhitzen von Dimethylanilin und Chloressigsäureester auf

---

[1]) In der Gazzetta Chimica Italiana werden wir von diesen beiden Arbeiten eine ausführlichere Mittheilung machen.

[2]) Diese Berichte XIV, 494, 659, 705, 1497.

[3]) Diese Berichte XV, 1251.

[4]) Diese Berichte XII, 2206.

100°, der grösste Theil der Materialien unangegriffen bleibt. Durch wiederholtes Auswaschen des Reaktionsproduktes mit trockenem Aether lässt sich der Ester leicht rein erhalten.

Wird Phenylbetainchlorid auf ungefähr 100° erhitzt, so zerfällt es ziemlich glatt in Dimethylanilin, Kohlensäure und Chlormethyl. Um diese Zersetzung hervorzurufen, ist es nicht nothwendig, das reine Betain anzuwenden; es genügt schon das Erwärmen eines Gemisches von Dimethylanilin und Monochloressigsäure, — wobei letztere zweckmässig im Ueberschuss genommen wird, — um eine Entwickelung von Kohlensäure und Chlormethyl zu erlangen. Die Reaktion vollzieht sich nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N\!<\!\!\begin{matrix} Cl \\ CH_2 \cdots COOH \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N + CH_3Cl + CO_2.$$

Beim Erhitzen des Phenylbetaïnesters oder eines Gemisches von Chloressigester und Dimethylanilin entwickelt sich sehr langsam ein mit grüngesäumter Flamme brennendes Gas und es hinterbleibt eine Flüssigkeit, die sich nicht ohne Zersetzung destilliren lässt. Mit Salzsäure behandelt, liefert dieselbe eine beträchtliche Menge von Krystallen. Es wurden nun etwa 60 g des Gemisches von Chloressigester und Dimethylanilin in einem offenen Kolben am Rückflusskühler während 8 Stunden erwärmt, wobei die Temperatur 130° nicht übersteigen darf und die erkaltete Flüssigkeit kurze Zeit mit concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade digerirt. Der entstandene Krystallbrei wurde abgesaugt, mit etwas Alkohol ausgewaschen und wiederholt aus warmer concentrirter Salzsäure umkrystallisirt.

Die über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknete Substanz ergab bei der Analyse Zahlen, die auf die Formel des salzsauren Phenylmethylglycocolls stimmen.

Für $\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N \cdots CH_2 . COOH . HCl$

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	
C	53.6	53.77	—	—	pCt.
H	5.95	6.07	—	—	»
Cl	17.62	—	17.6	17.8	»

Das salzsaure Phenylmethylglycocoll stellt farblose Prismen dar, die sich leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol und nur sehr wenig in kalter, concentrirter Salzsäure lösen. Bei längerem Erhitzen des Salzes mit Wasser findet Kohlensäureentwickelung statt und beim Verdampfen der Flüssigkeit resultirt salzsaures Dimethylanilin.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N \cdots CH_2COOH . HCl = \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N . HCl + CO_2.$$

Die Zersetzung des Phenylbetaïnesters beim Erhitzen lässt sich folgendermaassen formuliren:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N\!<\!\!\begin{matrix} Cl \\ CH_2COOC_2H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!NCH_2\text{---}COOC_2H_5 + CH_3Cl.$$

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!NCH_2COOC_2H_5 + 2HCl$$

$$= \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!NCH_2COOH.HCl + C_2H_5Cl.$$

Durch anhaltendes Digeriren eines Gemisches von 1 Molekül Dimethylanilin und einem Molekül Chloracetamid in Alkohol und Fällen der bis zur starken Concentration eingedampften Flüssigkeit mit Aether erhält man farblose Krystalle des Phenylbetaïnamids, die durch mehrmaliges Auflösen in wenig Alkohol, Fällen mit Aether und nachheriges wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol von noch unangegriffenem Chloracetamid vollständig befreit werden können.

Eine Chlorbestimmung (durch Verbrennen mit Kalk ausgeführt) der bei 100° getrockneten Substanz ergab 17.05 pCt. Chlor.

Für $\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N\!<\!\!\begin{matrix} Cl \\ CH_2CONH_2 \end{matrix}$

	Berechnet	Gefunden
Cl	16.55	17.05 pCt.

Sowohl beim Erhitzen des Phenylbetaïnamids, wie eines Gemisches in molecularem Verhältniss von Chloracetamid und Dimethylanilin auf 110—120° findet eine regelmässige Entwicklung von Chlormethyl statt; erhitzt man so lange noch das austretende Gas mit grüner Flamme brennt, so erstarrt die Flüssigkeit nach dem Erkalten vollständig zu einem Brei von Krystallen, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol rein sind.

Die bei 110° getrocknete Substanz ergab bei der Analyse Zahlen, die auf die Formel des Phenylmethylglycocollamids stimmen.

Für $\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N\text{---}CH_2\text{---}CONH_2$

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	65.85	65.74	—	pCt.
H	7.32	7.53	—	»
N	17.07	—	17.35	»

Das Phenylmethylglycocollamid ist schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heissem Wasser und Alkohol, aus welchem es in sehr schönen atlasglänzenden Prismen oder Blättchen krystallisirt. Der Schmelzpunkt liegt bei 163°. Vorsichtig erhitzt, sublimirt es; versucht man es aber zu destilliren, so zersetzt sich ein grosser Theil

unter Bildung von Ammoniak, Dimethylanilin und anderen Produkten. Beim Kochen mit Alkalien entwickelt sich Ammoniak und die Lösung, vorsichtig mit einer verdünnten Säure neutralisirt, scheidet ein Oel aus — das Phenylmethylglycocol, welches sowohl in Säuren wie in Alkalien löslich ist. Durch Behandeln des Phenylmethylglycocolamids mit Salzsäure erhält man das salzsaure Salz in Form von farblosen Prismen, die leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol sich auflösen. Bei wiederholtem Abdampfen der sauren Lösungen des Salzes hinterbleibt salzsaures Dimethylanilin.

Eine Chlorbestimmung der bei 100° getrockneten Substanz ergab 18.06 pCt. Chlor.

$$\text{Für } \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N\cdots CH_2CONH_2 \,.\, HCl$$

	Berechnet	Gefunden
Cl	17.76	18.06 pCt.

Das Phenylmethylglycocolamid habe ich andererseits dargestellt durch Zusammenschmelzen von Methylanilin und Chloracetamid auf dem Wasserbade, kurzes Erwärmen und Fällen der heissen wässerigen Lösung mit Ammoniak. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder Alkohol ist es leicht rein zu erhalten. Dieses Produkt ist mit dem durch Zersetzung des Phenylbetaïnamids unter Entwicklung von CH_3Cl entstehendem vollkommen identisch.

Die Zersetzung des Phenylbetaïnamids findet also nach folgendem Schema statt:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N\!\!<\!\!\begin{matrix} Cl \\ CH_2\cdots CONH_2 \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N\cdots CH_2CONH_2 + CH_3Cl.$$

Von den anderen Derivaten der Monochloressigsäure habe ich noch das Verhalten des Chlorids und des Nitrils beim Erhitzen mit Dimethylanilin untersucht. Die Reaktion ist eine sehr complicirte und ist es mir nicht gelungen, die Produkte derselben zu isoliren.

Das Verhalten der Monochloressigsäure und deren Derivate veranlasste mich auch die übrigen Chloressigsäuren in den Kreis der Untersuchung zu ziehen. Die Dichloressigsäure zerfällt augenscheinlich beim Erhitzen mit Dimethylanilin in CO_2 und CH_2Cl_2, doch habe ich diesen Vorgang noch nicht genauer untersucht. Besonders glatt und elegant vollzieht sich aber die Zerlegung der Trichloressigsäure. Beim Erwärmen mit einer verhältnismässig geringen Menge Dimethylanilin im Wasserbade, gelingt es die Trichloressigsäure fast vollständig in Chloroform und Kohlensäure zu zerlegen. Es ist mir auch einige Male gelungen, durch kurzes Zusammenschmelzen von Trichloressigsäure mit Dimethylanilin oder Erhitzen in Benzol, Zugabe von Ligroïn und heftiges Schütteln das intermediäre Produkt in Form von

spiessigen farblosen Prismen zu erhalten. Dass dies Produkt möglicherweise ein Dichlorphenylbetaïn

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ CH_3 \rightarrow N \\ CH_3 \end{array} \begin{array}{l} Cl \\ \\ CCl_2 \cdots COOH \end{array}$$

ist, dafür spricht der Umstand, dass auch beim Erwärmen von Trichloressigsäureester und Dimethylanilin in Benzol, nach Zusatz von Ligroïn ein Oel, wahrscheinlich

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ CH_3 \rightarrow N \\ CH_3 \end{array} \begin{array}{l} Cl \\ \\ CCl_2 \cdots COOC_2H_5 \end{array}$$

ausfällt.

Von den Derivaten der Trichloressigsäure untersuchte ich auch das Verhalten des Aethylesters und des Amids in Erwartung der den Derivaten der Monochloressigsäure analogen Produkte, jedoch ohne Erfolg.

Die Zerlegung der gechlorten Essigsäuren und ganz speciell die der Trichloressigsäure beim Erwärmen mit Dimethylanilin kann als ausgezeichnetes Beispiel der sogenannten katalytischen Wirkungen dienen. So giebt beispielsweise die Monochloressigsäure mit Dimethylanilin Phenylbetaïnchlorid, welches bei weiterem Erwärmen in Chlormethyl, Kohlensäure und Dimethylanilin zerfällt, welch letzteres mit einer weiteren Portion von Monochloressigsäure auf's Neue Phenylbetaïnchlorid bildet, welches wiederum in der angegebenen Weise zerfällt u. s. w. Das intermediäre Produkt, das Betaïn, ist leicht beim Einhalten gewisser Bedingungen zu isoliren und der ganze Process verläuft viel glatter, ohne Bildung von irgendwie fassbaren Nebenprodukten, wie beispielsweise die Aetherification des Alkohols durch Schwefelsäure. Besonders geeignet zu Demonstrationen ist die Zerlegung der Trichloressigsäure in Chloroform und Kohlensäure, da sie schon bei 60—70° stattfindet.

Die leichte Ueberführbarkeit des Phenylbetaïnamids in Phenylmethylglycocolamid liess hoffen, dass auch andere Alkyle enthaltende tertiäre Basen die gleiche Reaktion zeigen werden; dem ist aber nicht so. Diäthylanilin giebt beim Erhitzen mit Chloracetamid kein Chloräthyl. Dies könnte man dem Umstande zuschreiben, dass nur die eine Methylgruppe enthaltenden tertiären Basen diese Reaktion zeigen, aber auch das Methyldiphenylamin entwickelt beim Erwärmen mit Chloracetamid kein Chlormethyl. Was das Verhalten der Trichloressigsäure bei Gegenwart von tertiären Basen anbetrifft, so habe ich constatirt, dass ausser Dimethylanilin auch Diäthylanilin, Methyldiphenylamin, Chinolin und Pyridin mehr oder weniger leicht die Zerlegung in Chloroform und Kohlensäure bewirken.

Die bis jetzt erzielten Resultate laden zu weiteren Versuchen nach zwei Richtungen hin ein: erstens bleibt es noch zu constatiren, ob die Zerlegung der Chloressigsäuren, besonders aber der Trichloressigsäure durch alle tertiären Basen stattfindet, in welchem Falle diese Säure ein sehr geeignetes Reagens auf tertiäre Basen sein würde [1]), ferner ob noch andere Betaïnester oder Amide in Derivate des Glycocols glatt übergeführt werden können, und zweitens inwiefern die Zerlegbarkeit der gechlorten Säuren durch tertiäre Basen, speciell durch Dimethylanilin, sich verallgemeinern lässt.

Diese Arbeit wurde zum grössten Theil im Laboratorium des Hrn. Prof. Hemilian in Warschau ausgeführt, einige ergänzende Details wurden im Laboratorium des Hrn. Prof. Nencki hinzugefügt.

Bern, den 8. November 1884.

574. S. Gabriel: Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf Acetophenon-*o*-carbonsäure.

[Aus dem Berl. Univers.-Laborat. No. DLXVII.]

(Eingegangen am 14. November.)

In meiner letzten Mittheilung [2]) habe ich die Absicht ausgesprochen, über einige Versuche zu berichten, welche die Einwirkung wasserentziehender Mittel, z. B. der Schwefelsäure auf Acetophenoncarbonsäure behufs Darstellung von Methylenphtalid oder -phtalyl zum Gegenstand haben. Im folgenden gebe ich eine kurze Beschreibung der bis jetzt erhaltenen Resultate.

Da es sich zeigte, dass beim Auflösen kleiner Mengen von Methylenphtalid in concentrirter Schwefelsäure und baldigen Zusatz von Wasser eine krystallinische Säure mit den Eigenschaften der Acetophenoncarbonsäure sich abschied, während bei Anwendung grösserer Mengen und in den Fällen, in welchen die Erwärmung nicht sorgfältig

[1]) Zwar zerlegt sich auch trichloressigsaures Anilin unter Bildung von Chloroform und Kohlensäure, diese Zerlegung findet aber bei bedeutend höherer Temperatur wie die Zerlegung bei Gegenwart von tertiären Basen statt.

[2]) Diese Berichte XVII, 2526. In den auf S. 2523 gegebenen Formeln des Methylenphtalyls resp. Methylenphtalids muss es H_4 statt H_6 resp. H_{11} heissen.

vermieden worden war, Wasserzusatz eine harzige Fällung hervorrief, so wurden direkt mit der Acetophenoncarbonsäure Versuche angestellt.

Wird 1 g Acetophenon-*o*-carbonsäure mit 15 g englischer Schwefelsäure übergossen, so erhält man nach und nach eine bernsteingelbe Lösung, aus welcher unmittelbar nach eingetretener Lösung durch Wasserzusatz eine ölige, grösstentheils bald erstarrende Fällung erzielt wird, welche offenbar unveränderte Substanz darstellt. Lässt man die Lösung dagegen 24—48 Stunden stehen und giesst sie dann in Wasser, so bildet sich eine Emulsion, welche sich beim Durchrühren der Flüssigkeit an Glasstab und Wandungen als gelbes, klebriges, nach und nach zu einer bräunlichgelben Masse erstarrendes Harz (A) festsetzt; die nur noch schwach getrübte Flüssigkeit wird bald filtrirt und scheidet beim Stehen (24 Stunden) ein weisses, feines Krystallpulver (B) ab.

Die bräunlichen Massen (A) werden in siedendem Eisessig gelöst und dann 4 — 5 Volumen siedendes Wasser hinzugefügt; die erkaltende Lösung lässt ein gelbes Krystallpulver fallen, welches mit siedendem Alkohol, worin es schwer löslich, aufgenommen, in beiderseitig zugespitzten, derben, gelblichen Krystallen anschiesst, welche bei 215—216.5° schmelzen und in Alkali sowie Ammoniak unlöslich sind.

Der Analyse zufolge:

	Ber. für $C_9H_6O_2$	Gefunden
C	73.97	73.70 pCt.
H	4.11	4.50 »

liegt eine der Formel $C_9H_6O_2$ entsprechende Verbindung vor, welche sich demnach durch Abspaltung der Elemente des Wassers aus einem Molekül Acetophenoncarbonsäure gebildet haben könnte:

$$C_9H_8O_3 - H_2O = C_9H_6O_2.$$

Dieser Körper ist zwar isomer, aber nicht identisch mit dem in voriger Mittheilung beschriebenen Methylenphtalid (Schmp. 58—60°) und ist auch nicht identisch mit dem früher beschriebenen, aus Phtalsäureanhydrid und Malonsäureäther erhaltenen Produkt [1]), für welches anfänglich analytische Werthe gefunden wurden, die der Formel $C_9H_6O_2$ entsprechen. Die Formel der vorliegenden, bei 215—216.5° schmelzenden Substanz ist vielmehr zu verdoppeln, d. h. $2C_9H_6O_2 = C_{18}H_{12}O_4$ zu schreiben, wie folgender Versuch lehrte, welcher zugleich zeigt, dass mindestens [2]) ein Carbonyl in dem Molekül vorhanden ist.

Durch etwa dreistündige Digestion der fraglichen Substanz mit Hydroxylaminchlorhydrat und Alkohol bei 150—160° erhält man eine

[1]) Diese Berichte XVII, 1396.
[2]) Ebendaselbst XVII, 819.

klare Lösung, welche mit einem Glasstab gerieben ein Krystallmehl abscheidet; letzteres wurde in siedendem Eisessig gelöst, die Lösung bis zur Trübung mit Wasser versetzt, worauf derbe, bei 179—180° schmelzende Krystallkörner anschossen, welche bei der Analyse folgende Werthe ergaben:

	Berechnet	Gefunden.
C	70.36	70.41 pCt.
H	4.24	4.48 »
N	4.56	4.68 »

Die berechneten Zahlen beziehen sich auf die Formel $C_{18}H_{13}NO_4$, welche einer, nach folgender Gleichung entstandenen Oximidoverbindung entspricht:

$$C_{18}H_{12}O_4 + NH_3O - H_2O = C_{18}H_{12}O_3 : NOH = C_{18}H_{13}NO_4.$$

Die Formel $C_{18}H_{12}O_4$ findet eine weitere Bestätigung durch die Untersuchung der als Nebenprodukt auftretenden, mit B bezeichneten Substanz. Letztere, ein schneeweisses Pulver, löst sich leicht in Alkohol, Eisessig, ferner in fixem und flüchtigem Alkali und wird aus letzterer Lösung durch Säurezusatz als weisse Emulsion abgeschieden, welche allmählich zu kugeligen Krystallaggregaten erstarrt. Zur Reinigung wurde sie in stark verdünnter, heisser Essigsäure gelöst, woraus sich nach und nach feine, schneeweisse, lockere Kryställchen abschieden, welche zwischen 132—135° schmolzen, und deren Analyse zu folgenden, der Formel $C_{18}H_{14}O_5$ entsprechenden Werthen führte:

	Ber. für $C_{18}H_{14}O_5$	Gefunden
C	69.68	69.68 pCt.
H	4.51	4.82 »

Eine Verbindung $C_{18}H_{14}O_5$ bildet sich aus der Acetophenon carbonsäure nach folgender Gleichung:

$$2C_9H_8O_3 - H_2O = C_{18}H_{14}O_5.$$

Der neue Körper ist eine Säure, wie seine Löslichkeit in Ammoniak und Alkali anzeigt, und zwar eine einbasische, wie die Analysen des Silbersalzes und des Baryumsalzes erkennen lassen, welche indess, aus Mangel an Material, nur annähernd stimmende Werthe gaben: ersteres Salz, eine flockige, sich zusammenballende Fällung, enthielt 24.97 pCt. Silber (berechnet für $C_{18}H_{13}AgO_5$: 25.90 pCt.), in letzterem wurden 18.75 pCt. Baryum (berechnet für $C_{18}H_{13}baO_5$: 18.15 pCt. Ba) gefunden, und zwar durch Bestimmung der Menge Baryum, welche bei der Digestion der alkoholisch-wässrigen Lösung einer abgewogenen Quantität der Säure mit überschüssigem Baryumcarbonat in Lösung gegangen war.

Die neue Säure $C_{18}H_{14}O_5 = C_{17}H_{13}O_3 . COOH$, sie sei Biacetophenoncarbonsäure genannt, weil sie aus 2 Molekülen Acetophenoncarbonsäure entsteht, ist offenbar ein Zwischenprodukt bei

der Bildung der erstgenannten Verbindung $C_{18}H_{12}O_4$; wenn man die Säure nämlich einige Zeit über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so schäumt sie auf, und es hinterbleibt eine Masse, welche nunmehr schwer löslich in Eisessig und Alkohol und unlöslich in Alkali ist und aus siedendem Eisessig in kleinen, derben, bei 215—217° schmelzenden Kryställchen anschiesst, welche denjenigen der Verbindung $C_{18}H_{12}O_4$ völlig gleichen.

Diese Umwandlung findet ihren Ausdruck in folgender Gleichung:

$$C_{18}H_{14}O_5 - H_2O = C_{18}H_{12}O_4.$$

Indem ich diese vorläufigen Mittheilungen publicire und mir die weitere Ausarbeitung des Gegenstandes vorbehalte, möchte ich zugleich bemerken, dass sich aus der Eisessigmutterlauge der rohen Phtalylessigsäure eine schwefelgelbe, sehr schön krystallisirende, in Kali mit tief rothgelber Farbe lösliche Substanz isoliren lässt, über deren Formel (gefunden C = 76.48 — 76.76, H = 3.17 — 3.32) und Derivate weitere Versuche Aufklärung geben sollen.

Ueber die Einwirkungsproducte des Ammoniaks auf Acetophenoncarbonsäure, Benzoylessigcarbonsäure und Benzylidenphtalid gedenke ich gleichfalls bald zu berichten.

---

575. Rob. Henriques: Ueber eine neue Darstellungsweise secundärer Amidoazokörper.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Ueber die Einwirkung primärer Amine auf die aromatischen Nitrosamine ist bisher nur sehr wenig bekannt. Witt[1]) erhitzte Nitrosodiphenylamin mit Anilin auf höhere Temperatur und erhielt dabei neben überwiegend auftretenden schwarzen Schmieren Amidoazo-, Diazoamidobenzol, Diphenylamin und einen complicirt zusammengesetzten rothen Körper. Von anderen Nitrosaminen, so von denen des Mono- und Dinitrodiphenylamins, giebt er einfach an, dass Anilin aus ihnen die Nitrosogruppe abspalte.

Bei einer Untersuchung von vorwiegend technischem Interesse kam ich nun dazu, das Nitrosamin des bisher unbeschriebenen Monoäthyl-β-Naphtylamins in Eisessiglösung mit Anilin zu behandeln, und fand, das hier die Reaktion vollkommen anders verläuft.

Aethyl-β-Naphtylamin lässt sich aus β-Naphtylamin nach den bekannten Methoden leicht in Form eines dicken, in der Nähe der Quecksilberthermometergrenze unzersetzt siedenden Oeles erhalten, das in der Kältemischung nicht erstarrt. Charakteristisch ist sein

---

[1]) Diese Berichte X, 1309.

salzsaures Salz, das, in heissem Wasser ziemlich leicht, schwer in kaltem löslich, sich aus diesem Lösungsmittel in schönen blättrigen Krystallen erhalten lässt. Es schmilzt bei 235° und destillirt fast unzersetzt (nur eine geringe Salzsäureabspaltung tritt ein); Säuren fällen es aus seiner wässerigen Lösung.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{13}N, HCl$
Cl	17.38	17.11 pCt.

Mit Nitrit in saurer Lösung behandelt, giebt es ein bei 49° schmelzendes Nitrosamin, das sich aus Alkohol oder Essig leicht in rein weissen Krystallen erhalten lässt. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt dasselbe eine gelbe Färbung.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{12}N_2O$
N	14.48	14.00 pCt.

Erhitzt man molekulare Mengen von diesem Nitrosoäthylnaphtylamin und von Anilin in Eisessiglösung, so tritt bei etwa 100° eine lebhafte Reaktion ein. Die Flüssigkeit färbt sich tief roth, geräth ins Sieden und erhält man sie darin einige Zeit, so krystallisirt beim Erkalten, falls man nicht zu viel Lösungsmittel angewendet hat, in fast quantitativer Weise ein Körper aus, der alle Eigenschaften eines secundären Amidoazokörpers zeigt und als Benzolazoäthyl-β-naphtylamin anzusprechen ist.

Seine Bildung erfolgt wohl auf folgende Weise:

$$C_{10}H_7N\underset{NO}{C_2H_5} + C_6H_5NH_2 = H_2O + C_{10}H_7N\begin{cases}C_2H_5\\N{=}{=}NC_6H_5\end{cases}.$$

Diese hypothetische Diazoamidoverbindung lagert sich dann (wohl momentan) um zu:

$$C_{10}H_6\begin{cases}NHC_2H_5\\N{=}{=}NC_6H_5\end{cases}.$$

Dass dem Körper in der That diese Constitution zukommt, konnte ich dadurch nachweisen, dass ich dieselbe Verbindung aus Diazobenzol und Aethylnaphtylamin darstellte. Die Combination tritt in saurer wässriger Lösung rasch und glatt ein; die auf verschiedene Art gewonnenen Körper erwiesen sich als absolut identisch.

Das Benzolazoäthylnaphtylamin bildet rothe, bei 102—103° schmelzende Nadeln, die, in Wasser unlöslich, sich in Alkohol und anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln mit orangerother Farbe lösen. Es giebt mit concentrirten Säuren blauviolette Salze, die sich mit Wasser zersetzen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{17}N_3$
C	79.09	78.54 pCt.
H	6.11	6.18 »

Mit Nitrit in saurer Lösung behandelt gab es ein aus Alkohol in rubinrothen, bei 97° schmelzenden Krystallen anschiessendes Nitrosamin, das keinen Farbstoffcharakter mehr zeigt. Behandelt man dasselbe in Eisessig mit Anilin, so gelingt es nicht, die Kette nochmals zu verlängern, sondern die NO-Gruppe wird einfach abgespalten und der Amidoazokörper regenerirt.

Wie Anilin, so reagiren auch *o*- und ebenso leicht *p*-Toluidin mit Nitrosoäthylnaphtylamin. Die betreffenden, der vorigen zum Verwechseln ähnlichen Verbindungen schmelzen bei 132 und 112—113°.

Amidoazobenzol wirkt ganz analog auf das Nitrosamin und man erhält so das Azobenzolazoäthyl-*β*-naphtylamin,

$$C_6H_5N = NC_6H_4N = NC_{10}H_6NH(C_2H_5).$$

Zum Vergleich wurde auch hier die Verbindung aus Diazobenzol und Aethylnaphtylamin dargestellt und vollkommen identisch befunden. Der Körper bildet kleine kirschrothe Krystalle vom Schmelzpunkt 141—142°. Seine Farbennuance ist weit blauer als die der vorher beschriebenen einfachen Amidoazokörper. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit tiefblauer Farbe.

Weniger einfach scheint die Reaktion bei Diaminen zu verlaufen. *p*-Phenylendiamin giebt überhaupt keine Farbenreaktion, während *m*-Phenylen- und Tolnylendiamin unter Bildung braunrother Farbstoffe auf das Nitrosamin einwirken. Es gelang mir indessen bisher noch nicht, aus den harzigen Reaktionsprodukten einen einheitlichen Körper zu isoliren, weder bei Anwendung von 1 noch von 2 Molekülen Nitrosamin auf 1 Molekül Diamin.

Methylamin reagirt nicht mit Nitrosoäthylnaphtylamin, ebenso wenig Phenylhydrazin.

Ich versuchte ferner durch Behandlung des Nitrosamins mit Aminsulfosäuren zu den Sulfosäuren der oben beschriebenen Farbstoffe zu gelangen. Hier versagt aber die Reaktion. In Eisessiglösung findet keine Combination statt. Fügt man allerdings zu dieser Lösung in der Kälte concentrirte Salzsäure hinzu und lässt stehen, so tritt die Farbstoffbildung ein; da aber Salzsäure in der Hitze rasch, langsam auch in der Kälte die Nitrosogruppe des Nitrosamins angreift, so muss man wohl annehmen, dass hier das freigewordene Stickoxyd die Amidosäure diazotirt und dass dann die Diazosäure sich mit dem regenerirten Aethylnaphtylamin combinirt.

Schliesslich unterwarf ich verschiedene andere Nitrosamine der soeben beschriebenen Reaction, und zwar zunächst ebenfalls ein Derivat des *β*-Naphylamins, das schon von Streiff[1]) beschriebene Nitrosophenyl-*β*-Naphtylamin. Auch hier erfolgt die Reaction in dem oben

[1]) Ann. 209, 157.

erörterten Sinne, und man erhält das Benzolazophenyl-β-Naphtylamin in compakten dunkelrothen, metallglänzenden Nadeln, die bei 128 bis 129° schmelzen und bei der Analyse ergaben

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{17}N_3$
N	12.99	13.03 pCt.

Die Farbreactionen des Körpers sind ganz ähnliche, wie bei dem entsprechenden Aethylderivat.

Ganz so glatt allerdings wie dort erfolgt die Reaction nicht: aus der Mutterlauge der Amidoazoverbindung erhielt ich grosse, schön ausgebildete, hellrothe Krystalle, die ich Anfangs für die eigentliche Amidoazoverbindung hielt, bis ihr Schmelzpunkt (108°) und die Analyse mir zeigten, dass ich durch ganz geringe Spuren von Farbstoff gefärbtes zurückgebildetes Phenylnaphtylamin vor mir hatte.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{13}N$
C	87.5	87.67 pCt.
H	6.22	5.97 »
N	6.44	6.36 »

Diese Rückbildung des Amins kann sogar die Hauptreaction werden, falls man die Behandlung des Nitrosamins mit Anilin in sehr concentrirter Eisessiglösung vornimmt.

Dieselbe Reaction nun, die Rückbildung des Amins, ist bei allen anderen von mir untersuchten Nitrosaminen die Hauptreaction, und die Bildung von Amidoazokörpern tritt dagegen ganz zurück. Schon beim Nitrosoäthyl-α-naphtylamin verläuft die Einwirkung von Anilin ganz anders als bei dem entsprechenden β-Derivat: Es bilden sich sehr leicht schmierige Produkte, es entsteht Amidoazobenzol (beides wohl bewirkt durch die abgespaltene NO-gruppe), es bildet sich ferner Aethylnaphtylamin zurück, und nur durch langes, mühsames Krystallisiren gelang es mir, eine kleine Menge von reinem Benzolazoäthyl-α-naphtylamin aus dem Reaktionsprodukt auszuscheiden.

Dasselbe stellt grosse, hellrothe, durchsichtige Krystalle dar, die bei 58 bis 59° schmelzen. Es ist eine stärkere Base als die β-Verbindung; die Salze mit den Metallsäuren werden durch Wasser nur schwer versetzt und lassen sich leicht in violetten Nadeln gewinnen. Concentrirte Schwefelsäure löst den Amidoazokörper mit blauvioletter Farbe.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{17}N_3$
N	15.10	15.27 pCt.

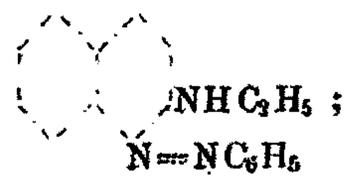
Die Reaktion von Anilin auf Nitrosodiphenylamin ist, wie gesagt, schon von Witt untersucht worden. Ich habe die Versuchsbedingungen mannigfach variirt, um Phenylamidoazobenzol als Hauptprodukt zu erlangen, ohne dieses Resultat erreicht zu haben. Zwar lässt sich die Schmierenbildung leicht vermeiden, wenn man in

recht verdünnter Eisessiglösung oder besser noch in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Chlorzink arbeitet, und in der That werden dann kleine Mengen von Phenylamidoazobenzol gebildet, die durch ihre charakteristische grüne Schwefelsäurereaktion, sowie durch die Fähigkeit, ein Nitrosamin zu bilden, leicht erkannt werden; immer aber bildet sich als Hauptprodukt Diphenylamin zurück, während nebenbei auch Amidoazobenzol gebildet wird.

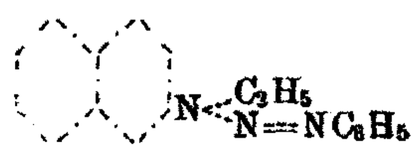
Ebenso verlief die Reaktion von Anilin auf Nitrosomonomethylanilin; ich verzichtete darauf, die entstandenen geringen Mengen eines sekundären Amidoazokörpers zu isoliren.

Bei den Nitrosaminen von etwas complicirter zusammengesetzten Substanzen endlich, so bei denen des Carbazols und des Tetrahydrochinolins tritt eine Farbstoffbildung überhaupt kaum ein, sondern Anilin spaltet einfach und vollkommen glatt die NO-Gruppe ab und regenerirt das Amin.

Sucht man nun noch eine Erklärung dafür, dass von den bisher behandelten Nitrosaminen nur diejenigen, die sich vom β-Naphtylamin ableiten, die Bildung von Amidoazokörpern glatt zeigen, so liegt es nahe, zu vermuthen, dass hierfür die Leichtigkeit maassgebend ist, mit der sich Orthoamidoazokörper bilden können, denn als solche sind ja nach Liebermann die Amidoazoverbindungen des β-Naphtylamins aufzufassen. So entspricht dem oben beschriebenen Benzolazoäthyl-β-naphtylamin die Formel:



es wäre nun leicht einzusehen, wenn sich ein solcher Körper weit leichter aus seiner hypothetischen Diazoamidoamidoverbindung

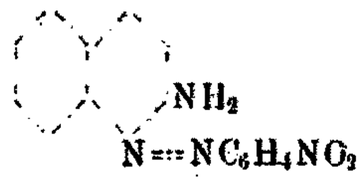


bildet, als wenn hierzu erst eine Verschiebung in die Parastellung nöthig wäre. Orthoamidoazoverbindungen aber entstehen, so viel wir bis jetzt wissen, nur dann leicht, wenn die Parastellung im Molekül schon besetzt ist. Es soll deshalb demnächst das Nitrosamin des Aethyl-*p*-toluidins mit Anilin behandelt werden; gäbe dieses im Gegensatz zur betr. Orthoverbindung glatt den Amidoazokörper, so wäre damit die geäusserte Vermuthung gestützt.

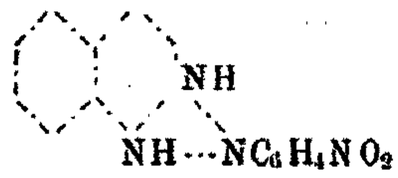
Es ist aber noch eine andere Erklärung möglich. Meldola[1]) hat kürzlich die Combinationen von β-Diazonaphtalin mit den Nitra-

[1]) Chem. Soc. 84, 117.

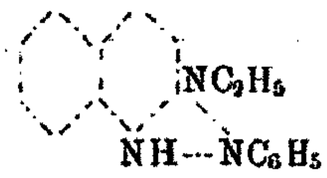
nilinen beschrieben, Körper, denen nach der bisherigen Auffassung die Formel



zukam. Diese aber gaben ihm auffallender Weise Nitrosoverbindungen. Er glaubt deshalb in ihnen keine NH_2-, sondern NH-Gruppen annehmen zu müssen, und schreibt deshalb ihre Formel:



Analog wäre das Benzolazoäthyl-β-naphtylamin:



Aethylirt man nun eine Verbindung von dieser Constitution und reducirt dann, so wird man die Base $C_{10}H_6 \begin{cases} NHC_2H_5 \\ NHC_2H_5 \end{cases}$ erhalten, während man nach der früheren Formel die Base $C_{10}H_6 \begin{cases} N(C_2H_5)_2 \\ NH_2 \end{cases}$ erwarten musste. Auch die hier angedeuteten Versuche sollen demnächst ausgeführt werden.

Berlin, Organ. Laborat. d. techn. Hochschule.

---

576. E. Froehlich: Ueber Derivate des Benzopseudocumidins; zur Constitution des Pseudocumidins und Benzoanilins; über die Benzoylirung der Phtaltoluide.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLXVIII.]

(Eingegangen am 15. November.)

In einer früheren Mittheilung[1]) habe ich berichtet, dass man bei der Verseifung des Phtalbenzopseudocumids vermittelst alkoholischer Kalilauge nicht, wie zu erwarten steht, sogleich das Benzocumidin erhält, sondern dass zunächst eine Phtalbenzopseudocumidsäure erzeugt wird. Diese Säure nun ist im wahren Sinne des Wortes ein intermediäres Product, das schon unter dem Einfluss der schwäch-

[1]) Diese Berichte XVII, 1804.

sten Agentien einer weiteren Zersetzung anheimfällt, wesshalb ihre Reindarstellung nur unter Beobachtung einer Vorsichtsmassregel möglich ist. Hat man nämlich die Säure aus der Lösung ihres Kaliumsalzes vermittelst Salz- oder Essigsäure als voluminösen Niederschlag ausgefällt, so ist es durchaus nothwendig, diesen Niederschlag von jeder Spur anhaftender Salz- resp. Essigsäure durch oftmaliges Auswaschen sorgfältig zu befreien. Wenn man diese Massregel verabsäumt, so kann man nie ein reines Präparat erhalten, da die Phtalbenzocumidsäure schon mit ganz verdünnten Säuren erhitzt, theilweise in Phtalsäure und das respective Salz des Benzocumidins zerfällt, theilweise andere nicht näher untersuchte Zersetzungsprodukte liefert. Selbst anhaltendes Kochen der Säure mit reinem Wasser bewirkt diese Umsetzung.

Die in Wasser unlösliche Säure wird ein- bis zweimal aus heissem Alkohol umkrystallisirt und bildet dann farblose mikroskopische Nadeln, die unter Wasserabspaltung bei 195° schmelzen.

Die Elementaranalyse der im Vacuum getrockneten Phtalbenzopseudocumidsäure hat ergeben, dass dieselbe mit 1 Molecül Wasser krystallisirt, ihre Formel also

$$C_6H_4 \begin{cases} CONHC_6H(CH_3)_3(C_6H_5CO) \\ COOH \end{cases} + H_2O$$

geschrieben werden muss.

	Ber. für $C_{24}H_{23}NO_5$	Gefunden
C	71.11	71.19 pCt.
H	5.68	6.01 »

Von Derivaten des Benzopseudocumidins wurde ferner dargestellt die Acetverbindung: $C_6H_5CO.C_6H(CH_3)_3NH(CH_3CO)$. Dieselbe bildet sich leicht durch Zusammenbringen der berechneten Mengen von Benzocumidin und Acetylchlorid. Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt die Reaction und führt sie zu Ende. Das Acetbenzopseudocumidid ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether und kaltem Eisessig. Aus heissem Eisessig krystallisirt es in grossen, farblosen, glänzenden Nadeln, die den Schmelzpunkt 170° zeigen.

Eine Kohlen- und Wasserstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

	Ber. für $C_{18}H_{19}NO_2$	Gefunden
C	76.87	76.81 pCt.
H	6.76	6.86 »

Die Verhältnisse zur Bildung des Isonitrils aus dem Benzocumidin konnten nicht ermittelt werden; mehrstündiges Erhitzen der Base mit alkoholischem Kali und Chloroform afficirte dieselbe nicht im Geringsten.

Eine Mischung der Base mit Schwefelkohlenstoff entwickelte beim Erhitzen reichliche Mengen von Schwefelwasserstoff; der entstandene Thioharnstoff blieb jedoch ein Harz, das in den krystallisirten, zur Analyse geeigneten Zustand überzuführen, mir trotz aller Bemühungen nicht gelingen wollte. — Ebenso war es mir unmöglich, das Reactionsproduct der Base mit Phosgengas, also den Oxyharnstoff, krystallinisch zu erhalten. Aus den angewandten Lösungsmitteln schied sich derselbe jederzeit wieder harzig ab.

Dagegen gelingt es leicht, das Urethan: $C_6H_5CO.C_6H(CH_3)_3NH.COOC_2H_5$ rein darzustellen. Die Lösung der Base in absolutem Aether wird mit der berechneten Menge Chlorkohlensäureäthers versetzt und die Mischung hierauf 24 Stunden lang am Rückflusskühler bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Nach Ablauf dieser Zeit hat sich ein reichlicher Niederschlag von salzsaurem Benzocumidin gebildet, während der Aether das entstandene Urethan gelöst enthält. Man filtrirt von dem ausgeschiedenen salzsauren Salz ab und verdunstet den Aether, der das Urethan zunächst ölförmig hinterlässt. Durch zwei- bis dreimaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wird es gereinigt und stellt alsdann farblose, seideglänzende, feine Nadeln dar vom Schmelzpunkt 105°.

Das Benzopseudocumylurethan ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Elementaranalyse:

	Ber. für $C_{19}H_{21}NO_3$	Gefunden
C	73.31	72.99 pCt.
H	6.75	6.80 »

Das Jodmethylat des Dimethylbenzopseudocumidins: $C_6H_5CO.C_6H(CH_3)_3N(CH_3)_2, CH_3J$ wird erhalten durch mehrstündiges Erhitzen von 1 Molecül Benzocumidin mit 3 Molecülen Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung bei 100° im geschlossenen Rohr. Nach vollendeter Reaction verdampft man den Methylalkohol und krystallisirt die neue Verbindung einige Male aus heissem Wasser um, aus dem sie in auffallend schönen, farblosen, breiten Prismen anschiesst. Im Vacuum getrocknet verlieren dieselben Krystallwasser und zerfallen zu einem weissen undurchsichtigen Pulver. So getrocknet schmilzt die Verbindung unter Zersetzung bei 187°, indem sie bei dieser Temperatur jedenfalls in Jodmethyl und Dimethylbenzocumidin zerfällt.

Eine Jodbestimmung nach Carius ergab das erwartete Resultat:

	Ber. für $C_{19}N_{24}NOJ$	Gefunden
J	31.05	30.65 pCt.

Als ich die Darstellung des Benzocumidins versuchte, schwebte mir der Gedanke vor, mit Hülfe dieser Verbindung die Constitution

des Pseudocumidins, die mir noch nicht hinreichend sichergestellt erschien, aufzuklären und zwar aus folgenden Gründen:

Die Stellung der Methylgruppen im Pseudocumidin ist durch seine Bildungsweise aus dem Pseudocumol nicht zweifelhaft. Die Constitution des Pseudocumols ist von Fittig und Jannasch [1]) klargelegt worden.

Unter Zugrundelegung der bekannten Ringformel nehmen die drei Methylgruppen die Stellung 1 : 3 : 4 ein.

Dahingegen liess sich nicht ohne Weiteres entscheiden, welche Stellung der Amidgruppe zukomme. Dass für dieselbe die Stellung 2 ausgeschlossen ist, ergab sich aus der Darstellung einer Anhydrobase (in der bekanntlich die beiden Stickstoffatome stets in der Orthostellung zu einander stehen), die A. W. Hofmann [2]) durch Reduction des Nitroacetcumidins erhalten hat.

Aus der Ueberführung des Chinaldins [3]) in Acetorthoamidobenzoësäure lässt sich mit Sicherheit schliessen, dass die Verankerung des seitlichen Ringes mit dem Benzolkern in der Orthostellung zum Stickstoffatom erfolgt. Da es nun kürzlich Döbner und von Miller [4]) gelungen ist, das Chinaldin des Pseudocumidins darzustellen, so war ein weiterer Beweis dafür geliefert, dass die Stellung 2 für die Amidgruppe im Cumidin nicht möglich ist.

Es blieb sonach nur noch fraglich, ob die Amidgruppe ihren Platz bei 5 oder bei 6 einnimmt. Für die Entscheidung dieser Frage schien mir die Existenz eines Benzocumidins von Wichtigkeit.

Döbner [5]) glaubte aus der Ueberführung des aus dem Benzoanilin dargestellten Benzophenols vermittelst schmelzenden Kalis in Paraoxybenzoësäure den Schluss ziehen zu dürfen, dass sich im Benzoanilin die Amidgruppe zum Radical der Benzoësäure in der Parastellung befindet. Die einzig mögliche Parastellung im Pseudocumidin wäre 2 : 5. Da sich nun thatsächlich ein Benzocumidin herstellen lässt, so glaubte ich, unter der Voraussetzung, dass Döbner's Ansicht über die Constitution des Benzoanilins die richtige sei, und unter der ferneren Voraussetzung, dass das Pseudocumidin wohl im Allgemeinen ein dem Anilin analoges Verhalten zeige, aus der Existenz des Benzocumidins mit einiger Wahrscheinlichkeit folgern zu können, dass die Amidgruppe im Pseudocumidin die Stellung 5 einnimmt, da ja im Benzocumidin die einzig freie Parastellung von der Benzoylgruppe be-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 151, 291.
[2]) Privatmittheilung.
[3]) Döbner und von Miller, diese Berichte XV, 3075.
[4]) Diese Berichte XVII, 1710.
[5]) Ann. Chem. Pharm. 210, 266.

setzt sei. Die Formel des Pseudocumidins und die des Benzopseudocumidins wären nach dieser Ansicht in folgender Weise zu schreiben:

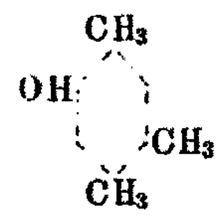
Pseudocumidin: $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 . \overset{4}{C}H_3 . \overset{5}{N}H_2$,

Benzopseudocumidin: $C_6H . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 . \overset{4}{C}H_3 . \overset{5}{N}H_2 . \overset{2}{C_7H_5}O$.

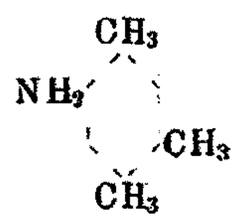
Von diesem Gesichtspunkte aus war die seiner Zeit mitgetheilte Arbeit unternommen; während ich noch mit der Fertigstellung derselben beschäftigt war, kam mir eine Arbeit von A. Reuter[1]) über Pseudocumenol u. s. w. zu Händen, die meine Auffassung über die Constitution des Pseudocumidins wesentlich alterirte.

Reuter stellte aus dem Pseudocumol die Pseudocumolsulfosäure dar und erhielt aus dieser auf bekanntem Wege das Pseudocumenol; durch Schmelzen der Pseudocumolsulfosäure mit Natriumformiat gewann er ferner die Durylsäure. A. W. Hofmann[2]) erhielt dieselben Körper aus dem Pseudocumidin, und eine Vergleichung der Schmelzpunkte und sonstigen Eigenschaften derselben ergiebt zur Evidenz, dass die bezüglichen Körper identisch sind. Die Ansicht, die Reuter für die Constitution des Pseudocumenols geltend macht, hat also auch Gültigkeit für das Pseudocumidin. Nun erhielt Reuter durch anhaltendes Schmelzen des Pseudocumenols mit Kaliumhydrat eine Oxyxylylsäure, deren Calciumsalz mit überschüssigem Kalk destillirt, das flüssige 1:3:6-Metaxylenol lieferte. Zieht man die bereits bekannte Stellung der Methylgruppen aus dem Pseudocumol in Betracht, so ergiebt sich nach Reuter als rationeller Ausdruck für die Constitution der Oxyxylylsäure die Formel $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 . \overset{4}{C}OOH . \overset{6}{O}H$.

Dem entsprechend sind die Formeln für das Pseudocumenol und das Pseudocumidin in folgender Weise zu schreiben:



Pseudocumenol.



Pseudocumidin.

O. Jacobsen[3]) hat die Oxyxylylsäure mittelst Salzsäure gespalten und durch diese Operation im Gegensatze zu Reuter das 1:2:4-Orthoxylenol erhalten. Er schreibt also die rationelle Formel der Oxyxylylsäure: $C_6H_2 . \overset{1}{C}OOH . \overset{3}{C}H_3 . \overset{4}{C}H_3 . \overset{6}{O}H$. Selbstredend bleiben aber die Folgerungen, welche sich aus dieser Constitution der

[1]) Diese Berichte XI, 29.
[2]) Privatmittheilung.
[3]) Diese Berichte XII, 434.

Säure für diejenige des Pseudocumenols u. s. w. ergeben, genau dieselben, zu welchen Reuter von seiner Auffassung aus gelangt ist.

Die rationelle Formel des Pseudocumidins ist also

$$C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 . \overset{4}{C}H_3 . \overset{6}{N}H_2.$$

Somit ist aber auch die vorhin für das Benzocumidin angegebene Formel hinfällig geworden, denn es folgt aus der jetzt angenommenen Constitution des Pseudocumidins mit unzweifelhafter Sicherheit, dass im Benzocumidin das Radical der Benzoësäure zur Amidgruppe nicht in der Parastellung stehen kann.

Wir hätten also, wenn wir Döbner's Ansicht über die Constitution des Benzoanilins gelten lassen, im Benzocumidin und im Benzoanilin die relative Stellung der Benzoylgruppe zur Amidgruppe als verschieden anzunehmen. Das will mir aber bei dem durchaus analogen Verhalten von zwei so eminent verwandten Körpern, wie sie im Anilin und im Pseudocumidin uns vorliegen, nicht recht glaubhaft erscheinen, und ich möchte eher der Vermuthung Raum geben, dass das Benzoanilin nicht, wie es Döbner thut, als Paraamidobenzophenon, sondern vielmehr als Orthoamidobenzophenon anzusprechen sei.

Die Unsicherheit der Kalischmelze als Mittel zur Ortsbestimmung ist hinreichend bekannt, und Döbner hat lediglich aus der Ueberführung des Benzophenols vermittelst schmelzenden Kali's in Paraoxybenzoësäure die Constitution seines Benzoanilins erschlossen. Nun ist es aber klar, dass bei der Temperatur des schmelzenden Kalis primär vorhandene Salicylsäure nothwendig in Paraoxybenzoësäure übergehen muss. Welche von diesen beiden Säuren, ob Salicylsäure, ob Paraoxybenzoësäure, ursprünglich vorhanden war, lässt sich natürlich a posteriori nicht feststellen. Die Existenz des Benzocumidins jedoch, einer Verbindung, die sich von einem ausgesprochenen Parakörper ableitet, lässt die erstere Annahme mehr gerechtfertigt erscheinen.

Unter diesen Umständen lag mir natürlich daran, die entsprechende Einwirkung des Benzoylchlorids auf einige andere Amine zu untersuchen. Ich wählte zu dem Ende die drei Toluidine, resp. deren Phtalverbindungen. Einigermassen als Bestätigung meiner Ansicht ergab sich hierbei die Thatsache, dass nur das Phtalparatoluid im Stande ist, eine krystallisirte Benzoverbindung zu liefern, während bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Phtalorthotoluid und Phtalmetatoluid jederzeit unter Salzsäureentwicklung vollständige Verharzung eintritt. Ein analoges Verhalten der homologen Basen vorausgesetzt, hätte nach Döbner gerade das Phtalparatoluid eine Benzoverbindung nicht liefern können.

Der Versuch hat das Gegentheil bewiesen. Gleichwohl scheint sich aber eine ganz allgemein gültige Regel bezüglich der soeben

erörterten Stellungsfrage für die im Kern benzoylirten aromatischen Amine nicht aufstellen zu lassen, da aus dem Phtalparatoluid nicht nur eine, sondern zwei isomere Benzoverbindungen erhalten werden, von denen mir zur Zeit allerdings erst die höher schmelzende rein darzustellen gelungen ist.

Ueber die zu den Versuchen erforderlich gewesenen Phtalverbindungen des Ortho- und Metatoluidins habe ich in der Literatur keine Angaben gefunden; ich theile daher im Folgenden Schmelzpunkte und Analysen der genannten Verbindungen mit.

Phtalorthotoluid: $C_6H_4(CH_3)N:(C_8H_4O_2)$, erhalten durch Zusammenschmelzen der berechneten Mengen Orthotoluidin und Phtalsäureanhydrid, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in heissem Eisessig, und wird daraus in farblosen unscheinbaren Nadeln gewonnen, die bei 182° schmelzen und jenseits des Quecksilbersiedepunktes unzersetzt destilliren. Mit alkoholischem Kali resp. Ammoniak erhitzt geht es in die Phtalorthotoluidsäure über.

Elementaranalyse:

	Ber. für $C_{15}H_{11}NO_2$	Gefunden
C	75.95	76.15 pCt.
H	4.64	4.88 »

Phtalmetatoluid: $C_6H_4(CH_3)N:(C_8H_4O_2)$, aus Metatoluidin und Phtalsäureanhydrid, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in heissem Eisessig. Farblose kleine Nadeln vom Schmelzpunkt 153°; destillirbar. Mit alkoholischem Kali oder Ammoniak behandelt liefert es Phtalmetatoluidsäure.

Elementaranalyse:

	Ber. für $C_{15}H_{11}NO_2$	Gefunden
C	75.95	75.82 pCt.
H	4.64	5.06 »

Beide Verbindungen verharzen, wie schon oben erwähnt, bei der Einwirkung von Benzoylchlorid unter Zusatz von Zinkchlorid vollständig. Die Reaction geht unter stürmischer Salzsäureentwicklung binnen wenigen Stunden zu Ende, und man bemüht sich vergebens, aus der Schmelze einen krystallisirbaren Körper abzuscheiden.

Das Phtalparatoluid ist von Michael[1]) dargestellt worden; derselbe giebt den Schmelzpunkt der Verbindung zu 200° an; ich habe ihn bei 204° liegend gefunden. Mit alkoholischem Ammoniak oder Kali erhitzt, bildet es Phtalparatoluidsäure.

Wird Phtalparatoluid (75 g) mit Benzoylchlorid (45 g) und wenig Zinkchlorid bei 170—180° 6—8 Stunden lang erhitzt, so entsteht unter Austritt von Chlorwasserstoff:

[1]) Diese Berichte X, 579.

Phtalbenzoparatoluid, $C_6H_5CO . C_6H_3(CH_3)N : (C_8H_4O_2)$. Das Rohproduct wird einige Male aus Eisessig unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. So erhält man farblose schöne Krystalle von blendender Weisse, denen indess trotz aller äusseren Anzeichen der Reinheit das wichtigste Kennzeichen der chemischen Individualität, der constante Schmelzpunkt, fehlt. Die Krystalle fangen bei 150° an zu sintern, schmelzen aber erst über 190° völlig durch.

Es liegen also augenscheinlich mindestens zwei Verbindungen vor, von denen ich bis jetzt die am höchsten schmelzende isolirt habe. Zur Reindarstellung dieser Verbindung verfährt man in der Weise, dass man das fragliche Gemenge wiederholt mit einer zur völligen Lösung unzureichenden Quantität siedenden Alkohols behandelt; so erhält man verschiedene Krystallisationen, die ein allmähliges Steigen des Schmelzpunktes deutlich erkennen lassen. Das zuerst vom Alkohol aufgenommene und daraus wieder auskrystallisirte Product schmilzt von 150—170°, der zweite Antheil von 170—185°, der dritte von 185—196°, der vierte von 196—202°, der schliessliche Rückstand bei 202°. Der letztere Temperaturgrad wird nie überschritten; die Krystalle vom Schmp. 202° behalten diesen trotz öfterem Umkrystallisiren bei, sind also als ein chemisches Individuum aufzufassen und auf Grund ihrer Genesis als Phtalbenzoparatoluid anzusprechen.

Die Elementaranalyse bestätigt dies:

	Ber. für $C_{22}H_{15}NO_3$	Gefunden
C	77.42	76.98 pCt.
H	4.39	4.73 »

Man kann die Isolirung der Verbindung vom Schmelzp. 202° auch so bewerkstelligen, dass man das Krystallgemenge in Eisessig löst, zum Theil auskrystallisiren lässt, die noch warme Lösung von den ausgeschiedenen Krystallen, die einen verhältnissmässig hohen Procentsatz der hochschmelzenden Substanz repräsentiren, abgiesst, letztere von Neuem in Eisessig löst u. s. f. Die so erhaltenen Krystalle schmelzen schliesslich ebenfalls constant bei 202°.

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in heissem Eisessig; aus diesem Lösungsmittel krystallisirt das Phtalbenzoparatoluid in schön ausgebildeten, derben Krystallen des tetragonalen Systems.

Mit alkoholischem Kali erhitzt bildet es zunächst eine Phtalbenzoparatoluidsäure und geht dann in eine gelbgefärbte Base über. Durch concentrirte Schwefelsäure verseift, liefert es ebenfalls eine gelbe Base, das voraussichtliche Benzotoluidin.

Zur Isolirung der niedrig schmelzenden Substanz habe ich bislang keinen Weg ausfindig machen können; immerhin hat eine Elementaranalyse der um 40° niedriger, also bei circa 160° schmelzenden Kry-

stalle wünschenwerthen Aufschluss darüber gegeben, dass man es lediglich mit einer isomeren Verbindung zu thun hat.

	Ber. für $C_{22}H_{15}NO_3$	Gefunden
C	77.42	77.11 pCt.
H	4.39	4.60 »

Die niedrig schmelzende Substanz liefert bei der Verseifung mit concentrirter Schwefelsäure in gleicher Weise wie die hochschmelzende Materie eine Base von gelber Farbe.

Jedenfalls laden die gemachten Beobachtungen zu weiteren Untersuchungen ein.

---

577. Alfred Behrmann und A. W. Hofmann: Ueber die Amide der Citronensäure; Umwandlung derselben in Pyridinverbindungen.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLXIX.]
(Eingegangen am 10. November.)

Ausgangspunkt der im Folgenden niedergelegten Beobachtungen sind die Versuche über die Einwirkung des Broms in alkalischer Lösung auf Amide gewesen, welche der Eine[1]) von uns während der letzten drei Jahre mehrfach zum Gegenstande von Mittheilungen an die Gesellschaft gemacht hat.

Diese Versuche haben sich bisher ausschliesslich mit den Amiden einbasischer Säuren beschäftigt. Die Umwandlungen, welche dieselben erleiden, mussten den Wunsch erwecken, die Amide auch mehrbasischer Säuren in den Kreis der Betrachtung zu ziehen. In diesem Sinne sind denn auch die Amide der zugänglicheren zweibasischen Säuren, wie der Oxalsäure, Malonsäure und Bernsteinsäure, wiederholt in Angriff genommen worden. Allein die Ergebnisse dieser Versuche haben auch nicht entfernt den gehegten Erwartungen entsprochen; in den meisten Fällen erfolgte auf Zusatz einer alkalischen Bromlösung alsbald eine stürmische Stickstoffentwickelung, und man gelangte schliesslich zu Verbindungen, die keinen Stickstoff mehr enthielten, mithin aus dem Rahmen der beabsichtigen Untersuchung heraustraten.

Ganz ähnlich ist es uns bei dem Versuche ergangen, die Reaction an den Amiden der Citronensäure zu erproben. Bei der Einwirkung

[1]) Hofmann, diese Berichte XIV, 2725; XV, 407, 756, 762; XVII, 1406.

von Brom und Alkali auf das Citramid entwickelt sich Stickstoff in Strömen, und man stösst dann bei weiterfortgesetzter Einwirkung auf ähnliche Erscheinungen, wie sie Cahours[1]) bei der Behandlung citronensaurer Salze mit Brom beobachtet hat.

Gelegentlich dieser Versuche waren jedoch die Amide der Citronensäure, welche man bisher noch sehr wenig studirt hat, und zumal das Citrotriamid in grösserer Menge dargestellt worden, und ein Paar Versuche gerade mit dem letztgenannten Körper führten bald zu Beobachtungen, welche werth schienen, weiter verfolgt zu werden.

Amide der Citronensäure.

Das *Citrotriamid* oder, wie wir es der Kürze halber nennen wollen, das *Citramid* ist bisher so gut wie unbekannt geblieben, was um so auffallender ist, als die entsprechende Anilinverbindung schon vor vielen Jahren von Pebal[2]) gelegentlich seiner schönen Arbeit über die Anilide der Citronensäure eingehend studirt worden ist. Ueber amidartige Derivate der Citronensäure liegen allerdings bereits Angaben von Sarandinaki[3]) und Kämmerer[4]) vor. Beide Forscher gingen bei ihren Versuchen von dem Aethyläther der Citronensäure aus, auf den sie das Ammoniak in alkoholischer Lösung einwirken liessen. Die einfachen, von der Theorie zunächst unzweifelhaft in Aussicht gestellten Amide der Citronensäure sind aber merkwürdiger Weise unter diesen Umständen weder von dem Einen noch von dem Anderen beobachtet worden. Möglich, dass sich der Aethyläther der Citronensäure, eine schwer destillirbare Flüssigkeit, nicht ganz leicht in reinem Zustande gewinnen lasse, oder dass die Einfachheit der Reaction durch die Gegenwart freien Alkohols beeinträchtigt werde, Thatsache ist, dass die von den oben genannten Forschern gewonnenen Verbindungen eine auffallende Zusammensetzung zeigen und theilweise auch durch ihre unliebsamen physikalischen Eigenschaften, — Sarandinaki beschreibt sein Citramethan als ein amorphes, grünes, hygroskopisches Pulver, — die Besorgniss erwecken, es könnten nicht hinreichend scharf definirte Körper der Untersuchung unterworfen worden seien.

Jedenfalls schien es, angesichts dieser Beobachtungen, angezeigt, bei der Darstellung des Citramids von dem schön krystallisirten Citronensäure-Methyläther auszugehen und statt des alkoholischen wässeriges Ammoniak in Anwendung zu bringen.

---

[1]) Cahours, Ann. chim. phys. [3] XIX, 484.
[2]) Pebal, Lieb. Ann. LXXXII, 78.
[3]) Sarandinaki, diese Berichte V, 1101.
[4]) Kämmerer, diese Berichte VIII, 763.

Der *citronensaure Methyläther* ist zuerst von Saint-Evre[1]) dargestellt und analysirt worden; er erhielt denselben in prismatischen Krystallen. Später hat sich Demondesir[2]) mit demselben beschäftigt; dieser Beobachter hat jedoch weder bezüglich der Darstellung noch bezüglich der Eigenschaften den Angaben Saint-Evre's wesentlich Neues hinzufügt. Die ersten genaueren Mittheilungen über diesen Körper verdanken wir Hunäus[3]), welcher den Schmelzpunkt zwischen 78.5 und 79°, den Siedepunkt (bei theilweiser Zersetzung) zwischen 283 und 287° angiebt.

Wir haben diesen Aether in grosser Menge nach dem gewöhnlichen Verfahren dargestellt, nämlich durch Einleiten von Salzsäure in eine Lösung von Citronensäure (1 Gew.-Th.) in reinem Methylalkohol (1 Gew.-Th.), bis das Gas nicht mehr absorbirt ward. Beim Erkalten der warmgewordenen Lösung schied sich der Aether in sehr schönen, prismatischen Krystallen ab, welche, da sie das Ausgangsmaterial für unsere Versuche bildeten, nochmals analysirt worden sind. Der Formel

$$C_6H_5O_4(OCH_3)_3$$

entsprechen folgende Werthe:

	Theorie		Versuch
C_9	108	46.15	46.12
H_{14}	14	5.98	6.18
O_7	112	47.87	—
	234	100.00	

Die Ausbeute an Aether beträgt 80—85 pCt. der Theorie. Die Mutterlauge liefert auf nochmaliges Einleiten von Salzsäuregas noch etwas Aether, allein es verlohnt sich kaum ihn zu gewinnen.

Die bezüglich der Eigenschaften von Hunäus gemachten Angaben können wir bestätigen. Nur haben wir die von Hunäus betonte leichte Zersetzbarkeit des Aethers beim Kochen mit Wasser nicht beobachtet. Der Aether lässt sich sehr bequem aus siedendem Wasser umkrystallisiren, und selbst nach dreistündigem Kochen wurde bei einem besonderen Versuche beinahe die ganze Menge des angewendeten Aethers zurückgewonnen.

Das *Citramid* wurde zuerst von Demondesir[4]) beobachtet; er erhielt es gelegentlich der bereits erwähnten Versuche über den Aether, welchen er behufs Darstellung des Amids mit alkoholischem Ammoniak behandelte. Er giebt nur an, dass es ein starrer Körper sei.

---

[1]) Saint-Evre, Compt. rend. XXI, 1441.
[2]) Demondesir, Compt. rend. XXXIII, 141.
[3]) Hunäus, diese Berichte IX, 1749.
[4]) Loc. cit. supra.

Wir haben das Amid durch Uebergiessen von Citronensäure-Methyläther (1 Gew.-Th.) mit sehr starkem wässerigen Ammoniak (4—5 Gew.-Th.) bei gewöhnlicher Temperatur in reichlicher Menge gewonnen. In der Regel wurde die stärkste Ammoniakflüssigkeit von 0.88 Vol.-Gew., welche etwa 36 pCt. Gas enthält, in Anwendung gebracht. Ammoniakflüssigkeit von grösserer Verdünnung, als dem Vol.-Gew. 0.91 entspricht, muss vermieden werden, weil in diesem Falle kein Citramid mehr erhalten würde. Lässt man die Flüssigkeit einige Stunden stehen, so sind die Krystalle des Aethers verschwunden, und bald darauf beginnt das Amid sich krystallinisch auszuscheiden. Mitunter erscheinen die Krystalle des letzteren bereits, ehe noch der Aether vollständig in Lösung übergegangen ist. Wenn sich die Krystalle nicht weiter vermehren, werden sie abfiltrirt. Man erhält bei Anwendung starken Ammoniaks 50 bis 60 pCt. der theoretischen Ausbeute, bei verdünnterem Ammoniak weit weniger. Die ausgeschiedenen Krystalle sind nahezu rein. Für die Analyse sind sie zuvor noch aus Wasser umkrystallisirt und dann bei 100° getrocknet worden. Der Formel

$$C_6H_5O_4(NH_2)_3$$

entsprechen folgende Werthe:

	Theorie		Versuch I.	II.	III.
C_6	72	38.10	38.22	—	—
H_{11}	11	5.82	6.02	—	—
N_3	42	22.22	—	22.60	22.02
O_4	64	33.86	—	—	—
	189	100.00			

Nachdem sich der Methyläther durch die Einwirkung von wässerigem Ammoniak mit solcher Leichtigkeit in Citramid verwandelt hatte, war es, angesichts der Beobachtungen von Sarandinaki und von Kämmerer, von Interesse zu untersuchen, ob sich nicht auch bei Anwendung von alkoholischem Ammoniak das Citramid erhalten lasse. Der Methyläther geht in der That, wie man nicht anders erwarten konnte, auch bei Gegenwart von Alkohol in das Amid über. Die oben angeführte Stickstoffbestimmung III ist mit so gewonnenem Citramid ausgeführt worden. Bei Anwendung alkoholischen Ammoniaks erfolgt aber die Amidbildung ungleich langsamer, man muss die Mischung Wochen lang stehen lassen, und die Ausbeute ist stets weit geringer. Auch nimmt die Flüssigkeit an der Luft schnell eine grünliche Färbung an. Im zugeschmolzenen Rohr erhitzt, setzt die Mischung ein grünes, amorphes Pulver ab. Jedenfalls ist die Darstellung mit Hülfe des wässerigen Ammoniaks eine ungleich einfachere und ergiebigere.

Das Citramid ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leicht löslich. 100 Gewichtstheile lösen bei 18° 2.7, bei 100° 33.3 Gewichtstheile Citramid. Von Alkohol, Aether und den übrigen

neutralen Lösungsmitteln wird es nicht aufgenommen. Das Citramid lässt sich ohne Zersetzung bis auf 180—190° erhitzen; über 200° fängt es an sich stark zu bräunen und ist bei 210—215° zu einer schwarzen Flüssigkeit geschmolzen. Durch Säuren und Alkalien erleidet das Citramid die den Amiden eigenthümliche Spaltung in Säure und Ammoniak. Unter gewissen Umständen erscheinen aber bei der Einwirkung von Säuren eigenthümliche Umbildungsproducte, auf welche wir weiter unten zurückkommen werden. Noch muss bemerkt werden, dass man vergeblich versucht hat, durch Behandlung sei es mit Acetylchlorid, sei es mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat des Amids zu erzeugen. Eine Quecksilberverbindung hat sich gleichfalls nicht erhalten lassen.

Es wurde bereits oben bemerkt, dass man selbst in günstigen Operationen nicht mehr als 50—60 pCt. der theoretischen Ausbeute an Citramid erhalte. Es müssen also neben dem Citramid noch andere Verbindungen gebildet werden. Die Mutterlauge der Krystalle enthält in der That, wie dies auch Demondesir[1]) bereits angedeutet hat, die Amidosäuren der Citronensäure. Sie waren aber bisher weder dargestellt noch näher untersucht worden. Ihre Isolirung gelingt, nicht ganz mühelos, auf folgende Weise.

Citrodiaminsäure. Die Mutterlauge des Citramids wird zur Consistenz eines Syrups eingedampft, wobei sie eine dunkele Farbe annimmt. Die concentrirte Flüssigkeit setzte selbst nach wochenlangem Stehen keine Krystalle ab. Wird sie aber mit gewöhnlicher Salpetersäure angesäuert und dann mit viel Alkohol und etwas Aether versetzt, so fallen Krystalle aus, welche man direct in Wasser auflösen und durch Wiederfällen mit Alkohol reinigen kann. Ist diese Operation nochmals wiederholt worden, so hat man schöne weisse, luftbeständige Blättchen erhalten, welche bei 158° schmelzen. Diese Krystalle sind in Wasser leicht löslich, die Lösung kann nicht zum Sieden erhitzt werden, ohne dass unter Ammoniakabspaltung Zersetzung eintritt; in Alkohol und Aether lösen die Krystalle sich kaum auf. Die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung zeigte, dass sie die Citrodiaminsäure

$$C_6H_5O_4(NH_2)_2OH$$

darstelle, welcher folgende Werthe entsprechen:

	Theorie		Versuch I.	II.	III.
C_6	72	37.89	37.83	—	—
H_{10}	10	5.26	5.27	—	—
N_2	28	14.74	—	14.37	14.86
O_5	80	42.11	—	—	—
	190	100.00			

[1]) Loc. cit. supra.

Die Zusammensetzung der Säure wurde durch die Analyse ihres Silbersalzes bestätigt. Versetzt man die Lösung des citrodiaminsauren Ammoniaks mit Silbernitrat, so setzt sich erst nach längerer Zeit ein krystallisches Pulver ab, welches aber, einmal gebildet, schwer löslich in Wasser ist. Bei 100° getrocknet liefert dieses Silbersalz 36.46 pCt. Silber. Die Formel

$$C_6 H_5 O_4 (N H_2)_2 (O Ag)$$

verlangt 36.37 pCt. Silber.

Die übrigen Salze der Citrodiaminsäure, selbst das Bleisalz, sind löslich.

Citromonaminsäure. Sie kann in Gestalt ihres Silbersalzes isolirt werden. Zu dem Ende wird die syrupdicke Mutterlauge des Citramids, wenn sie beim Abdampfen sauer geworden ist, mit Ammoniak und dann mit Silbernitrat versetzt. Bei dem Zusatz von Ammoniak muss das richtige Maass eingehalten werden. Hat man zu wenig zugefügt, so bilden sich pflasterartige, nicht leicht zu bearbeitende Niederschläge; zu viel Ammoniak verhindert jedwede Fällung. Ist die geeignete Menge getroffen worden, so entsteht ein gelblichweisser pulveriger Niederschlag, der schnell abfiltrirt werden muss, damit nicht das sich langsamer ausscheidende Silbersalz der Diaminsäure mitfalle. Die Analyse des bei 100° getrockneten Pulvers zeigte, dass man es mit dem Silbersalze der Citromonaminsäure

$$C_6 H_5 O_4 (N H_2) (O Ag)_2$$

zu thun hatte, welchem folgende Werthe entsprechen:

	Theorie		Versuch I.	II.	III.	IV.
C_6	72	17.78	17.46	—	—	—
H_7	7	1.73	2.00	—	—	—
N	14	3.46	—	3.75	—	—
O_6	96	23.70	—	—	—	—
Ag_2	216	53.33	—	—	53.20	53.01
	405	100.00.				

Die Isolirung der Citromonaminsäure bietet, ihrer grossen Zersetzlichkeit wegen, einige Schwierigkeit. Sie gelingt indessen, wenn man das Silbersalz, in Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff behandelt und die vom Schwefelsilber getrennte Flüssigkeit *in vacuo* verdampft. Auf dem Wasserbade würde man nichts anderes als Citronensäure und Ammoniak erhalten. Löst man den *in vacuo* gewonnenen festen Rückstand in wenig Alkohol und versetzt die Lösung vorsichtig mit Ligroïn, so erhält man Krystalle der Citromonaminsäure, welche, wie die Citronensäure, an der Luft feucht werden, während die Diaminsäure, wie bereits bemerkt, luftbeständig ist. Die Säure ist ausserordentlich löslich in Wasser, weniger in Alkohol, unlöslich in Aether

und in Ligroïn. Der Schmelzpunkt liegt bei 138°. Zum Beweise, dass wirklich die dem Silbersalze entsprechende Säure vorliege, wurde der Stickstoffgehalt der *in vacuo* getrockneten Säure ermittelt. Es wurden 7.80 pCt. Stickstoff gefunden. Die Formel

$$C_6 H_5 O_4 (N H_2) (O H)_2$$

verlangt 7.33.

Wir haben die Citraminsäuren, da es uns zunächst auf das Citramid ankam, stets als Nebenproducte erhalten. Wollte man die Aminsäuren in grösserer Menge gewinnen, so brauchte man nur schwächeres Ammoniak in Anwendung zu bringen. Alsbald sinkt die Ausbeute an Citramid; die Mutterlaugen enthalten alsdann reichliche Mengen der Säuren.

Wenn sich die Citraminsäuren schon bei dem Erhitzen ihrer wässerigen Lösungen leicht in Ammoniak und Citronensäure spalten, so erfolgt diese Umsetzung durch Alkalien und Säuren noch viel schneller. Bei Einwirkung der letzteren entstehen aber ebenfalls unerwartete Umbildungsproducte, und zwar dieselben, welche auch bei dem Citramid beobachtet wurden.

Citrazinsäure. Versetzt man die wässerige Lösung des Citramids oder einer der Citraminsäuren mit Salzsäure und verdampft die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne, so bleibt beim Auflösen des zurückgebildeten citronensauren Ammoniaks in Wasser ein gelbliches, schwach krystallinisches Pulver zurück, welches, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, von Alkalien leicht aufgenommen, mithin als Säure charakterisirt wird. Diese Lösungen, zumal die in Ammoniak, zeigen eine eigenthümlich blaue Fluorescenz. Auf die angegebene Weise erhält man jedoch nur eine äusserst geringe Menge, — nur etwa 5 pCt. des angewandten Amids, — von der neuen Substanz. Viel besser ist die Ausbeute, wenn man das Citramid in starker Schwefelsäure löst und diese Lösung in Wasser giesst. Es kommt hierbei indessen wesentlich auf die Concentration der Säure an. Bei Anwendung von unverdünnter Schwefelsäure entsteht keine Spur der Verbindung; eine Säure, welche 70 bis 75 pCt. Schwefelsäurehydrat enthält, wurde schliesslich am zweckdienlichsten befunden. Man übergiesst das Citramid mit dem 4 — 5 fachen Gewichte von dieser Säure und erhitzt die Mischung auf etwa 130°; es bildet sich schnell eine klare Lösung, welche nur wenig gefärbt ist. Bei etwas starkem Erwärmen tritt namentlich gegen Ende der Operation eine schwache Gasentwicklung auf. Lässt man die Schwefelsäurelösung nach dem Erkalten in das 2 — 3 fache Volum kalten Wassers fliessen, so scheidet sich die neue Säure alsbald in Gestalt eines gelblichen Pulvers aus, welches nur mit Wasser gewaschen zu werden braucht, um ein nahezu reines chemisches Individuum darzustellen.

Man erkannte bald, dass es keineswegs nur das Citramid ist, welches dieses Verhalten zeigt. Die beiden oben erwähnten Citraminsäuren erleiden unter dem Einflusse der Schwefelsäure genau dieselbe Umbildung. Die Mutterlauge des Citramids lässt sich daher gleichfalls mit Vortheil auf die neue Säure verarbeiten. Ja man braucht, will man sich schnell grössere Mengen derselben verschaffen, das Amid gar nicht besonders zu isoliren. Es genügt für diesen Zweck, den Methyläther der Citronensäure einfach mit der gewöhnlichen Ammoniakflüssigkeit des Handels zu übergiessen, die Flüssigkeit nach Lösung des Aethers zur Consistenz eines Syrups einzudampfen und den Syrup alsdann in angegebener Weise mit Schwefelsäure zu behandeln, um nach dem Eingiessen der Lösung in Wasser reichliche Mengen der neuen Säure zu gewinnen. Auf diese Weise können leicht bis zu 25 pCt. des angewendeten Aethers an Säure erhalten werden.

Angesichts dieser Ergebnisse lag es nahe, zu versuchen, ob sich die neue Verbindung nicht auch direct aus dem citronensauren Ammoniak darstellen lasse. Trocknes citronensaures Ammoniak in Schwefelsäure von der angegebenen Concentration gelöst, gab auf Zusatz von Wasser keine Fällung. Aber auch nachdem das Salz mehrere Stunden lang in geschlossener Röhre auf 200° erhitzt worden war, liessen sich durch ähnliche Behandlung nur braune, völlig amorphe Niederschläge erhalten, welche mit der aus den Amiden erhaltenen Substanz nichts gemein hatten. Es wurden indessen, namentlich bei Luftzutritt, die eigenthümlichen Blaufärbungen beobachtet, welche von Sabanin und Laskowsky [1]) als charakteristisch für die Citronensäure bereits angegeben worden sind.

Die Reinigung der neuen Substanz bot keine Schwierigkeiten. Sie wurde nach dem Auswaschen mit Wasser zur Entfernung zufälliger Verunreinigungen in Ammoniak gelöst und nach dem Filtriren mit Salzsäure gefällt. Die Säure wurde auf diese Weise um einen Stich heller, liess sich aber nicht mehr als krystallinisch erkennen.

Die Säure enthält kein Krystallwasser, denn das vacuumtrockene Pulver verliert bei 100° nicht mehr an Gewicht. Die Elementaranalyse des Körpers führte zu der einfachen Formel

$$C_6 H_5 N O_4:$$

	Theorie		Versuch I.	II.	III.
C_6	72	46.45	46.28	46.18	—
H_5	5	3.23	3.56	3.46	—
N	14	9.03	—	—	9.36
O_4	64	41.29	—	—	—
	155	100.00.			

[1]) Sabanin und Laskowsky, Fres. Zeitschr. XVII, 74.

Für die neue Säure schlagen wir zur Erleichterung der Beschreibung den Namen *Citrazinsäure* vor, welcher keinerlei Ansicht über ihre Constitution ausdrückt.

Die Bildung der Citrazinsäure aus den Amiden der Citronensäure erfolgt, indem sich aus dem Citramid (I) Ammoniak, aus der Citrodiaminsäure (II) Ammoniak und Wasser, und endlich aus der Monaminsäure (III) Wasser abspaltet:

$$C_6H_{11}N_3O_4 = C_6H_5NO_4 + 2H_3N \quad (I)$$
$$C_6H_{10}N_2O_5 = C_6H_5NO_4 + H_3N + H_2O \quad (II)$$
$$C_6H_9NO_6 = C_6H_5NO_4 + 2H_2O \quad (III)$$

Die Citrazinsäure ist in Wasser, selbst in siedendem, nur äusserst wenig löslich, aber doch noch eben hinreichend, um ihre saure Reaction deutlich erkennen zu lassen. Von den übrigen neutralen Lösungsmitteln wird sie ebenfalls nicht aufgenommen. In siedender, concentrirter Salzsäure löst sie sich, obwohl auch nur spärlich; beim Erkalten der Lösung fällt sie deutlich krystallinisch aus. Der Niederschlag besteht aus mikroskopischen Platten. Concentrirte Schwefelsäure löst sie beim Erwärmen; auf Wasserzusatz fällt sie unverändert aus, wie bereits bei Beschreibung der Darstellung bemerkt wurde. Mit grosser Leichtigkeit löst sich die Citrazinsäure in allen alkalischen Flüssigkeiten, zumal auch in den Carbonaten der Alkalien, deren Kohlensäure in diesem Falle unter Aufbrausen entweicht. Die Lösungen der Citrazinate färben sich an der Luft schnell bläulich mit einem Stich in's Grünliche. Besonders auffallend ist diese Erscheinung bei der ammoniakalischen Lösung, welche nach einiger Zeit die tiefblaue Farbe des Kupferoxydammoniaks annimmt. Auf Zusatz von Säuren oder Alkalien verschwindet die Färbung augenblicklich. Eine sehr charakteristische Reaction zeigt die Citrazinsäure mit den Nitriten. Wirft man ein Stäubchen der Säure in eine heisse, möglichst neutrale Lösung von Kalium- oder Natriumnitrit, so färbt sich die Flüssigkeit augenblicklich tiefblau; hatte man eine kalte Lösung angewendet, so zeigt sich die Färbung erst nach einigen Minuten. Die Färbung erhält sich geraume Zeit.

Die Citrazinsäure ist eine sehr stabile Verbindung; sie verträgt eine Temperatur von 275° ohne Zersetzung, bei Temperaturen über 300° verkohlt sie ohne zu schmelzen. Sie lässt sich mit den stärksten Alkalien Stunden lang im Sieden erhalten, ohne dass sich eine Spur von Ammoniak entwickelte. Ammoniak tritt selbst beim Schmelzen mit Alkalien nicht auf. Die Säure zerlegt sich in diesem Falle bei sehr starkem Erhitzen unter Bildung von Cyankalium; auch Oxalsäure wurde wahrgenommen.

Salze der Citrazinsäure. Dieselben bieten nur wenig Charakteristisches. Die Salze der Alkalien sind sehr löslich, das Ammoniaksalz zerlegt sich beim Eindampfen unter Rückbildung der Säure. Das

Baryum- und das Calciumsalz sind schwer lösliche weisse Niederschläge welche, wenn die Fällung in warmen verdünnten Lösungen stattfindet, in feinen, nadelförmigen Krystallen erhalten werden. An der Luft nehmen alle diese Salze, besonders im feuchten Zustande, schnell eine blaue oder blaugrüne Färbung an. Das Bleisalz ist ein gelblicher, das Kupfersalz ein brauner, das Silbersalz ein zeisiggelber Niederschlag, welch' letzterer nach kurzer Zeit sich unter Schwärzung zersetzt. Die bei der Analyse erhaltenen Ergebnisse sind, in Folge der leichten Veränderlichkeit der Salze beim Trocknen, nur wenig befriedigend. Das Baryum- und das Calciumsalz, welche ihrer krystallinischen Beschaffenheit wegen für die Analyse noch am geeignetsten erschienen, gaben Werthe, welche auf die Formel

$$C_6H_3M''NO_4$$

hindeuten. Es wurde aber stets ein Verlust an Baryum und Calcium beobachtet, welcher der Gegenwart von $^1/_2$ Mol. Wasser entsprechen würde. Die Analyse des bei 150° getrockneten Baryumsalzes lieferte 45.80 und 46.08 pCt. Baryum. Das wasserfreie Baryumcitrazinat verlangt 47.24 pCt. Bei Gegenwart von $^1/_2$ Mol. Wasser berechnet sich der Baryumgehalt zu 45.82. In dem Calciumsalz, welches seiner grösseren Zersetzlichkeit wegen nur bei 100° getrocknet werden konnte, wurden 19.83, 19.70 und 20.09 pCt. Calcium gefunden. Das wasserfreie Calciumsalz der Citrazinsäure enthält 20.78 pCt. Calcium. Unter Annahme von $^1/_2$ Mol. Wasser berechnen sich 19.79 pCt. Obwohl diese Zahlen Vieles zu wünschen übrig lassen, so gestatten sie doch den Schluss, dass 2 Atome Wasserstoff in dem Molecul der Citrazinsäure durch Metall ersetzbar sind.

Alkylderivate der Citrazinsäure. Befriedigendere Ergebnisse wurden bei der Untersuchung der Aether erhalten. Die Säure in Methyl- oder Aethylalkohol vertheilt, löst sich bei Einleiten von Salzsäuregas auf. Beim Erkalten der warm gewordenen Lösungen krystallisiren die Aether zum Theil aus, der Rest wird durch Wasser gefällt.

Das *Methylderivat* der Säure bildet glänzende Blättchen, welche sich, über 220° erhitzt, unter Bräunung zersetzen. Ein Theil sublimirt unverändert. Die Verbindung ist nur wenig in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Die Analyse der aus viel Alkohol umkrystallisirten Substanz führte zu der Formel:

$$C_7H_7NO_4 = C_6H_4(CH_3)NO_4.$$

	Theorie		Versuch
C_7	84	49.70	49.76
H_7	7	4.14	4.37
N	14	8.29	—
O_4	64	37.87	—
	169	100.00	

Aethylderivat der Citrazinsäure. Dasselbe wurde genau so dargestellt wie die Methylverbindung, welcher es auch, was Eigenschaften und Zusammensetzung anlangt, vollkommen entspricht. Die Formel

$$C_8H_9NO_4 = C_6H_3(C_2H_5)NO_4$$

verlangt folgende Werthe:

	Theorie		Versuch	
C_8	96	52.46	52.34	—
H_9	9	4.91	4.98	—
N	14	7.65	—	7.72
O_4	64	34.98	—	—
	183	100.00		

Die beiden Alkylverbindungen besitzen, wie man nicht anders erwarten konnte, noch saure Eigenschaften. Sie lösen sich in Ammoniak mit gelber Farbe und werden durch Säuren aus diesen Lösungen wieder gefällt. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Metalllösungen ähnliche Niederschläge wie die Citrazinsäure selbst. Bei der Analyse dieser Salze wurden ebenfalls keine ganz einfachen Werthe erhalten. Sie scheinen indessen nach den Formeln

$$C_6H_3(CH_3)M^{I}NO_4 \text{ und } C_6H_3(C_2H_5)M^{I}O_4$$

zusammengesetzt zu sein. Indessen wurden auch hier wieder Zahlen gefunden, welche auf die Gegenwart von $^1/_2$ Mol. Wasser in den Salzen hindeuten.

Um die Zusammensetzung der Salze der Citrazinsäure sowohl als ihrer Aethersäuren endgültig festzustellen, sind weitere Versuche erforderlich.

Acetylderivat der Citrazinsäure. Ein solches entsteht schon, wenn man die Säure in kochendem Essigsäureanhydrid auflöst. Beim Erkalten scheidet sich die Verbindung krystallinisch aus. Da sie sich sowohl mit Wasser als mit Alkohol leicht unter Rückbildung der Säure zersetzt, so konnte sie nur durch Pressen gereinigt werden. Die zuerst *in vacuo*, dann längere Zeit bei 100° getrocknete Verbindung zeigte die Zusammensetzung einer Diacetylverbindung:

$$C_{10}H_9NO_6 = C_6H_3(C_2H_3O)_2NO_4.$$

	Theorie		Versuch
C_{10}	120	50.21	50.23
H_9	9	3.76	4.01
N	14	5.86	—
O_6	96	40.17	—
	239	100.00.	

Umwandlung der Citrazinsäure in Tricarballylsäure. Die Zusammensetzung der Citrazinsäure wird in erwünschter Weise durch die Umwandlung bestätigt, welche sie unter dem Einflusse von Reductions-

mitteln erleidet. Wird diese Säure längere Zeit mit Zinn und Salzsäure gekocht, so löst sie sich langsam auf. Die entzinnte Lösung lieferte, stark eingedampft, krystallinische Krusten, welche vor der Analyse noch einmal aus Wasser umkrystallisirt wurden. Diese Krystalle stellen eine Säure dar, welche durch die Analyse sowohl als durch das Studium ihrer Eigenschaften mit der von Dessaignes[1]) und Simpson[2]) fast gleichzeitig aus der Aconitsäure beziehungsweise aus dem Allylcyanid dargestellten Tricarballylsäure identificirt wurde. Die Formel

$$C_6 H_8 O_6$$

verlangt folgende Werthe:

	Theorie		Versuch
C_6	72	40.91	40.76
H_8	8	4.55	4.77
O_6	96	54.54	—
	176	100.00.	

Das Bleisalz der Säure, ein weisser amorpher Niederschlag, lieferte 63.85 pCt. Blei; das tricarballylsaure Blei enthält 64.22 pCt.

Der Schmelzpunkt der Säure wurde bei 158° gefunden, wie er von Simpson und von Wichelhaus[3]) (157°) beobachtet worden ist. Es soll indessen nicht unerwähnt bleiben, dass der Schmelzpunkt der wiederholt umkrystallisirten Säure neuerdings von Lippmann[4]) zu 166° angegeben wird.

Der Uebergang der Citrazinsäure in die Tricarballylsäure ist in der Gleichung:

$$C_6 H_5 N O_4 + 2 H_2 O + 2 H = C_6 H_8 O_6 + H_3 N$$

gegeben.

Die im Vorstehenden beschriebenen Versuche haben die Natur der Citrazinsäure nicht völlig klar gestellt. Namentlich zeigen sich bei der Analyse der Salze Unregelmässigkeiten, welche noch nicht vollständig ergründet worden sind. Die Untersuchung der Säure soll desshalb auch noch weiter geführt werden. Immerhin machen es die bereits vorliegenden Ergebnisse, zumal wenn man gleichzeitig den leichten Uebergang der Citrazinsäure in unzweifelhafte Pyridinverbindungen in's Auge fasst, welcher im Folgenden dargelegt werden soll, sehr wahrscheinlich, dass man es mit einer Dioxycarbonsäure des Pyridins

$$C_5 H_2 (OH)_2 N . COOH$$

zu thun habe.

---

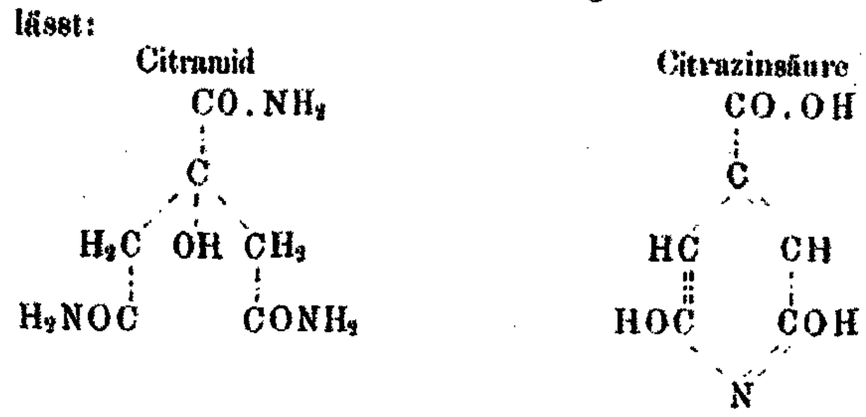
[1]) Dessaignes, Lieb. Ann., Suppl. II, 188.
[2]) Simpson, Lieb. Ann. CXXVIII, 351.
[3]) Wichelhaus, Lieb. Ann. CXXXII, 61.
[4]) Lippmann, diese Berichte XII, 1649.

Mit dieser Auffassung stimmt die Zusammensetzung der Methyl- und Aethylverbindung, für welche man annehmen darf, dass die Alkylirung in der Carboxylgruppe stattgefunden hat. Weniger gut bequemen sich obiger Auffassung die Ergebnisse, welche bei der Analyse der Salze erhalten wurden. Auffallend bleibt es in jedem Falle, dass man bis jetzt keine Salze

$$C_5H_2(OH)_2N.COOM^1 \text{ und } C_5H_2(OM)_2COOM^1$$

gewonnen hat.

Bestätigt sich durch weitere Studien die Ansicht, dass in der Citrazinsäure eine Dioxypyridincarbonsäure vorliege, so wird man anzunehmen haben, dass die Ringbildung sich bei der Abspaltung des Ammoniaks aus dem Citramid unter dem Einflusse der Schwefelsäure vollzogen habe, wie sich dies durch folgendes Schema veranschaulichen lässt:



Diese für die Citrazinsäure gegebene graphische Formel enthält noch viel Hypothetisches. Die Hydroxylgruppen, welche hier zu der Carboxylgruppe in der Metastellung angenommen sind, könnten ebenso gut in der Orthostellung oder sogar die eine in der Meta-, die andere in der Orthostellung sich befinden. Wohl aber darf man durch die Genesis der Säure als festgestellt betrachten, dass der Stickstoff des Pyridinringes zu der Carboxylgruppe die Parastellung einnehme. Es knüpfen sich an diese Feststellung einige Consequenzen, welche für die Auffassung der Pyridinverbindungen im Allgemeinen von Interesse sind, und auf die wir weiter unten zurückkommen werden.

Man kennt bereits eine Säure von der Zusammensetzung der Citrazinsäure. Es ist dies die von How [1]) entdeckte Komenaminsäure, welche in letzter Zeit von Ost [2]) mit schönen Erfolgen studirt worden ist. Einige Eigenschaften der Citrazinsäure erinnern in der That an die der Komenaminsäure, so z. B. die grosse Stabilität, welche, wie Ost, früheren Angaben entgegen, nachgewiesen hat, auch von der Komenaminsäure getheilt wird. Auch die Salze der beiden Säuren zeigen eine unverkennbare Aehnlichkeit. Man braucht aber die Eigenschaften beider

[1]) How, Ann. Chem. Pharm. LXXX, 65.
[2]) Ost, Journ. f. pr. Chem., N. F., XXVII, 257.

Verbindungen nur etwas genauer mit einander zu vergleichen, um alsbald zu erkennen, dass hier nur Isomerie, nicht Identität vorliege. Die Komenaminsäure, obgleich ebenfalls schwer löslich in kaltem Wasser, lässt sich aus siedendem Wasser umkrystallisiren, aus dem sie mit 2 Mol. Krystallwasser anschiesst, während sich die Citrazinsäure unter keinerlei Umständen mit Wasser vereinigt. Ferner lösen sich die Komenaminsäure sowie ihre Aether leicht in Salzsäure, eine Fähigkeit, welche, wie bereits bemerkt, der Citrazinsäure und ihren Aethern abgeht. Noch verdient bemerkt zu werden, dass die Komenaminsäure mit Eisenchlorid eine blutrothe Reaction giebt, während die Citrazinsäure nur eine ganz unbedeutende Färbung zeigt. Endlich unterscheidet sich die Citrazinsäure auch durch das bereits oben erwähnte Verhalten zu den Nitriten von der Komenaminsäure. Wir verdanken der Güte des Herrn Professor Ost eine Probe reiner Komenaminsäure; sie zeigt mit den Nitriten keinerlei Blaufärbung.

Die Isomerie der Citrazinsäure mit der Komenaminsäure ist gleichwohl maassgebend für die Richtung gewesen, welche bei der Untersuchung der neuen Säure zunächst eingeschlagen worden ist.

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid verwandelt sich die Komenaminsäure in eine chlorirte Pyridincarbonsäure, und es schien von Interesse, einen vergleichenden Versuch mit der Citrazinsäure anzustellen. Es hat sich in der That ergeben, dass auch letztere ein ganz ähnliches Verhalten zeigt, dass sie gleichfalls in eine chlorirte Pyridincarbonsäure übergeht, welche aber mit der der Komenaminsäure entstammenden nicht identisch, sondern nur isomer ist.

Dichlorpyridincarbonsäure. Digerirt man die Citrazinsäure (1 Gew.-Th.) am Rückflusskühler längere Zeit mit Phosphorpentachlorid (5 Gew.-Thc.), welchem man, um die Masse zu verflüssigen, etwas Phosphoroxychlorid zugesetzt hat, so löst sich die Säure unter Salzsäureentwickelung zu einer homogenen Flüssigkeit auf. Wird diese Flüssigkeit in Wasser gegossen, so scheidet sich ein schweres Oel von stechendem Geruch aus, welches sich bei längerer Berührung mit Wasser in Citrazinsäure zurückverwandelt, also wohl das Chlorid der Säure enthalten dürfte.

Eine tiefere Umbildung erleidet die Säure, wenn man die Mischung derselben mit Pentachlorid und Oxychlorid im geschlossenen Rohr drei bis vier Stunden lang auf 250° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres entweicht Salzsäure in Strömen. Wird der flüssige Röhreninhalt gelinde erwärmt, bis sich das Phosphoroxychlorid verflüchtigt hat, so bleibt ein stechend riechendes Oel zurück, welches bei der Behandlung mit viel siedendem Wasser zum grössten Theil aufgelöst wird. Leitet man durch die siedende Flüssigkeit überdies Wasserdampf, so verflüchtigen sich kleine Mengen eines Oels von scharfem Geruch, aus dem sich

gelegentlich Krystallnadeln absetzen. Aus dem filtrirten Kolbeninhalt schiesst beim Erkalten eine reichliche Krystallisation gelblicher Blättchen an, welche, ein paar Mal aus Wasser oder besser verdünntem Alkohol umkrystallisirt, farblos werden.

Die Krystalle zeigen den constanten Schmelzpunkt 210°; bei höherer Temperatur sublimirt ein Theil, indem die grössere Menge verkohlt. Die Krystalle lösen sich schwer in kaltem, leichter, aber doch nur wenig, in siedendem Wasser, mässig in kaltem, reichlich in siedendem Alkohol, ausserordentlich leicht in Aether; unlöslich in Salzsäure, lösen sie sich bei gelindem Erwärmen in concentrirter Schwefelsäure und werden daraus durch Wasser unverändert gefällt. Endlich lösen sie sich leicht in allen alkalischen Flüssigkeiten, aus denen sie durch Salzsäure niedergeschlagen und somit als Säure erkannt werden. Die Krystalle können bei 100° ohne Verlust getrocknet werden. Auch mit Wasserdampf lässt sich der Körper nicht verflüchtigen. Die oben erwähnten Krystalle, welche sich aus dem Destillate abgesetzt hatten, sind allerdings durch eine Schmelzpunktbestimmung mit der Säure identificirt worden. Aber diese Krystalle sind offenbar in Form des Säurechlorids übergegangen, aus welchem sich bei der Berührung mit Wasser die Säure zurückgebildet hat. Das neben den Krystallen in dem Destillate auftretende Oel ist, wie eine Chlorbestimmung (63.36 pCt.) ergeben hat, sehr reich an Chlor; es ist nicht näher untersucht worden.

Bei der Analyse, für welche die neue Säure bei 100° getrocknet wurde, gab sie sich als eine Dichlorpyridincarbonsäure,

$$C_6H_3Cl_2NO_2 = C_5H_2Cl_2N\,.\,COOH,$$

zu erkennen:

	Theorie		Versuch	
C_6	72	37.50	37.52	—
H_3	3	1.56	1.83	—
Cl_2	71	36.98	—	36.70
N	14	7.29	—	—
O_2	32	16.67	—	—
	192	100.00		

Mit Silbernitrat liefert das Ammoniaksalz dieser Säure einen weissen Niederschlag, welcher aus viel siedendem Wasser in prachtvollen, farblosen Nadeln erhalten wird. In dem *in vacuo* getrockneten Silbersalze wurden 35.86 pCt. Silber gefunden. Das Silbersalz

$$C_5H_2Cl_2N\,.\,COOAg$$

verlangt 36.12 pCt.

Die Bildung der chlorirten Säure aus der Citrazinsäure ist leicht verständlich, wenn man letztere, im Sinne der bereits oben gegebenen

Andeutungen, als eine Dioxypyridincarbonsäure auffassen darf. Man hat dann die Gleichung

$$C_5H_2(OH)_2N.COOH + 2PCl_5 = C_5H_2Cl_2N.COOH + 2PCl_3O + 2HCl.$$

Die aus der Citrazinsäure entstehende gechlorte Säure ist isomer mit der von Ost aus der Komenaminsäure in ähnlicher Weise gewonnenen. Dass beide Säuren nicht identisch sind, erhellt alsbald aus der Vergleichung ihrer Eigenschaften. Unsere Säure krystallisirt stets wasserfrei, während die Ost'sche mit 1 Mol. Wasser anschiesst. Der Schmelzpunkt der letzteren liegt bei 180°, während die Säure aus der Citrazinsäure erst bei 210° schmilzt. Erstere verflüchtigt sich überdies mit Wasserdämpfen, eine Eigenschaft, welche dem Citrazinsäure-Abkömmling abgeht. Am unzweideutigsten aber stellt sich die Verschiedenheit beider Säuren heraus, wenn sie der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure unterworfen werden.

Umwandlung der Dichlorpyridincarbonsäure in Pyridincarbonsäure. Erhitzt man die chlorirte Säure (1 Gew.-Th.) mit stärkster Jodwasserstoffsäure (5 Gew.-The.) im geschlossenen Rohr drei bis vier Stunden lang auf eine Temperatur von 170°—180°, so ist das Hauptproduct eine chlorfreie Säure. Die Digestionsröhren enthalten kein gespanntes Gas, in der Flüssigkeit hat eine reichliche Ausscheidung von Jodkrystallen stattgefunden. Man versetzt den Röhreninhalt mit Wasser und erhitzt längere Zeit zum Sieden, um das Jod und die noch vorhandene Jodwasserstoffsäure möglichst zu entfernen. Wird die filtrirte Flüssigkeit nunmehr vorsichtig mit Ammoniak versetzt, so scheiden sich braun gefärbte Krystalle aus, welche sich in überschüssig zugefügtem Ammoniak wieder auflösen würden. Man reinigt die Krystalle am bequemsten durch Sublimation. Beim langsamen Erhitzen der abgepressten Krystalle entweicht zuerst noch etwas Jod, alsdann sublimirt die Säure in weissen lockeren Flittern, welche sich in Form eines Krystallkranzes in dem oberen Theile der Schale anlegen. Die Krystallflitter werden zur vollständigen Reinigung nochmals aus siedendem Wasser umkrystallisirt.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz zeigt, dass ein einfacher Ersatz des Chlors durch Wasserstoff stattgefunden hat. Der Formel

$$C_6H_5NO_2 = C_5H_4N.COOH$$

entsprechen folgende Werthe:

	Theorie		Versuch
C_6	72	58.54	58.48
H_5	5	4.07	4.24
N	14	11.38	—
O_2	32	26.01	—
	123	100.00	

Die Säure ist schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser; in Alkohol, selbst siedendem, sowie in Aether ist sie nur wenig löslich. Das Ammoniaksalz und die Salze der Alkalien sind löslich; sie bildet ein unlösliches Silbersalz, welches, zunächst ein flockiger Niederschlag, beim Erwärmen krystallinisch wird. Das Kupfersalz ist ein blaugrüner, erkennbar krystallinischer Niederschlag.

Die Säure löst sich als Pyridincarbonsäure auch in Salzsäure; diese Lösung giebt mit concentrirtem Platinchlorid ein in dicken Prismen krystallisirendes orangegelbes Platinsalz. Die Formel

$$2(C_5H_4N.COOH.HCl)PtCl_4 + 2H_2O$$

erheischt 28.38 pCt. Platin; gefunden wurden 28.01 pCt. Die beiden Wassermolecule entweichen beim Erwärmen auf 130°. Der berechnete Wasserverlust ist 5.19, der gefundene 5.23 pCt.

Dass die Säure sublimirbar sei, wurde bereits angegeben; sie hinterlässt keinen Rückstand. In der Luft erwärmt, verflüchtigt sie sich ohne zu schmelzen, wird sie aber im zugeschmolzenen Röhrchen erhitzt, so schmilzt sie bei 306°. Dieser Schmelzpunkt charakterisirt den Körper unzweifelhaft als die von Skraup[1]), Weidel[2]) und Anderen studirte, bisher mit dem Namen γ-Pyridincarbonsäure oder auch wohl Isonicotinsäure bezeichnete Verbindung. Skraup giebt den Schmelzpunkt der γ-Pyridincarbonsäure zu 305°, Weidel den der Isonicotinsäure zu 309.5° an. Die von Weidel[3]) aufgefundene aus α-Picolin entstehende Picolinsäure (α-Pyridincarbonsäure) schmilzt bei 134—136°, die zunächst aus Nicotin dargestellte, von Huber[4]), Weidel[5]) und Laiblin[6]) untersuchte Nicotinsäure (β-Pyridincarbonsäure) schmilzt bei 225°. Die von Ost aus Komenaminsäure erhaltene Carbonsäure ist durch die Bestimmung ihres Schmelzpunktes unzweifelhaft mit der Picolinsäure identificirt worden, von der aus der Citrazinsäure entstehenden mithin absolut verschieden.

Es soll nicht unerwähnt bleiben, dass unsere Pyridincarbonsäure auch in allen übrigen Eigenschaften, — soweit dieselben bekannt sind, — mit der Isonicotinsäure übereinstimmt. Wie bereits oben angedeutet worden ist, lässt die Bildung der Citrazinsäure aus der Citronensäure schliessen, dass in ersterer Stickstoff und Carboxylgruppe die Parastellung zu einander einnehmen. Dieselbe Stellung muss begreiflicher Weise auch für die der Citrazinsäure entstammenden Abkömmlinge

[1]) Skraup, diese Berichte XII, 2332.
[2]) Weidel, Monatshefte I, 41.
[3]) Weidel, diese Berichte XII, 1992.
[4]) Huber, Lieb. Ann. CXLI, 277.
[5]) Laiblin, Lieb. Ann. CXCVI, 134.
[6]) Weidel, Lieb. Ann. CLXV, 130.

gelten, und es ist somit ein weiterer Beweis erbracht, dass die Isonicotinsäure als die Parapyridincarbonsäure aufgefasst werden muss.

Reduction der Paradichlorpyridincarbonsäure zu Parapicolin. Bei einigen Reductionen der chlorirten Säure wurde unter Beibehaltung aller übrigen Versuchsbedingungen der Mischung etwas gewöhnlicher Phosphor zugesetzt. In diesen Fällen waren die beobachteten Erscheinungen andere. Die Digestionsröhren, aus denen beim Oeffnen ein gespanntes Gas entwich, enthielten eine farblose oder schwach gelb gefärbte, stark saure Flüssigkeit, welche auf Zusatz eines Alkalis den Geruch einer Pyridinbase zu erkennen gab. Zur Abscheidung derselben wurde durch die mit Alkali übersättigte Flüssigkeit ein Strom Wasserdampf geleitet und das stark alkalisch reagirende Destillat mit Salzsäure zur Syrupconsistenz eingedampft. Zusatz von Alkali zu diesem Syrup setzte eine farblose Base in Freiheit, welche, mit dem Scheidetrichter abgehoben und über Kalihydrat entwässert, den constanten Siedepunkt 142—144° zeigte. Die Reduction hatte sich offenbar auf die Carboxylgruppe erstreckt, und statt der Parapyridincarbonsäure war methylirtes Pyridin, d. h. Picolin und zwar Parapicolin, entstanden. Die Analyse des schönen, ziemlich schwer löslichen, in vierseitigen Blättchen krystallisirenden Platinsalzes liess in dieser Beziehung keinen Zweifel. Das *in vacuo* getrocknete Salz verlor auf 140° erhitzt, nichts an Gewicht.

Der Formel

$$C_{12}H_{16}N_2PtCl_6 = 2(C_5H_4(CH_3)N.HCl)PtCl_4$$

entsprechen folgende Werthe:

	Theorie		Versuch	
C_{12}	144	24.08	24.37	—
H_{16}	16	2.68	3.20	—
N_2	28	4.68	—	—
Pt	197	32.94	—	32.85
Cl_6	213	35.62	—	—
	598	100.00		

Wird das Parapicolin vorsichtig mit Kaliumpermanganat oxydirt, so entsteht wieder die bei 306° schmelzende Parapyridincarbonsäure.

Bemerkenswerth ist die Verschiedenheit der Ergebnisse, welche bei der Einwirkung des Jodwasserstoffs auf die Dichlorpyridincarbonsäure bei Abwesenheit und bei Gegenwart von Phosphor erhalten wurden. Während sich im ersten Falle einfach Wasserstoff dem Chlor substituirt, wird im letzteren die Carboxylgruppe zur Methylgruppe reducirt. Derartige Reductionen sind von Berthelot[1]) be-

[1]) Berthelot, Bull. soc. chim. de Paris 1868, I, 96.

reits mehrfach beobachtet worden, z. B. auch bei der Benzoësäure, welche dabei in Toluol überging. Die Temperaturen, bei welchen Berthelot arbeitete, waren aber um 100° höher als diejenige, bei welcher sich die Umwandlung der in erster Linie gebildeten Parapyridincarbonsäure in Methylpyridin vollzieht.

Die eigenthümliche Umbildung, welche die Amide der Citronensäure unter dem Einflusse der Schwefelsäure erleiden, hat uns veranlasst, das Verhalten der Amide anderer mehrbasischer Säuren der aliphatischen Reihe in ähnlicher Richtung zu studiren. Die Ergebnisse dieser Untersuchung werden wir der Gesellschaft in einer späteren Mittheilung vorlegen.

Berichtigungen:

Jahrgang XVII, No. 14, S. 2237, Z. 3 v. u. lies: »52.50°« statt »52.46«.

» » » 14, » 2246, » 25 v. o. lies: »habe ich in die Flasche« statt »gebe ich in die Flasche«.

» » » 14, » 2248, » 21 und 22 v. o. lies:

Differenz Sb Sn	statt:	Differenz Sb Sn
0.0001		0.0001
0.0000		0.0000

» » » 15, » 2355, » 23 v. o. lies: »0.2570« statt »0.2670«.

» » » 15, » 2517, » 18 v. o. lies: »scharf bei 286°« statt »scharf bei 268°«.

Nächste Sitzung: Montag, 24. November 1884, Abends 7½ Uhr, im Grossen Hörsaale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 35.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr. 45/46.

Inhaltsangabe zu No. 17.

Referate.

Physiologische Chemie.

Analytische Chemie.

Bericht über Patente.

Sitzung vom 24. November 1884.

Vorsitzender: Hr. H. Landolt, Vice-Präsident.

Der Vorsitzende bedauert, die Sitzung mit der Mittheilung von dem Tode des Hrn. Dr. O. Burg in Berlin eröffnen zu müssen.

Die Anwesenden erheben sich, um das Andenken des Dahingeschiedenen zu ehren, von ihren Plätzen.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Dr. A. Senier, S. Goldmann, } Berlin;
Dr. Hugo Eckenroth, Ludwigshafen a./Rh.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Carl Hermann, Zürich, Leonhardtgasse 19 (durch G. Lunge und K. Heumann);
Dr. D. T. Day, W. S. Bayley, } John Hopkins University, Baltimore Ma., U. S. A., } (dch. I. Remsen u. E. H. Keiser);
Julius Raschen, 58 Tulse Hill, London (durch F. R. Japp und N. H. J. Miller);
Hans Grüne, Alte Jacobstr. 130, Willy Hartmann, Dorotheenstr. 69, Hendrik W. Salomonson, org. Labor. d. techn. Hochschule, } Berlin, } (durch C. Liebermann und S. Kleemann);
Paul Kluge, Hopfenmarkt 9, Rostock (durch O. Jacobsen und H. Meyer);
Hermann Astié, William Robert, } Assist. a. chem. Labor. d. Akad. Lausanne, } (d. H. Brunner u. E. Chuard);
Julius Giersbach, chem. Hauptlabor. Tübingen (durch L. Meyer und C. Seubert);
Dr. Svante Arshesius, Knut Erik Arnter, Henrik Gustaf Söderbaum, Karl August Vallroth, Johann Adolph Bladin, } Upsala, Universit.-Laborator., } (durch A. G. Ekstrand und O. Widmann);

Albert Töhl, Mühlendamm 12, Rostock (durch O. Jacobsen und H. Meyer);

A. L. Guitermann, Brüsseler Hof, Wiesbaden (durch R. und H. Fresenius);

Eugène Roux, Chemiker bei Léo Vignon & Co., la Mouche, Lyon (durch M. Ceresole und J. B. Boasson);

Maximilian Moeller, Halle a./S., chem. Institut (durch O. Döbner und J. Volhard);

E. R. Escales, Freiburg i./Br., Albertstr. 20 (durch Ferd. Tiemann und E. Baumann);

Alfred Delisle,
Rudolph Riechelmann,
Hermann Spiegel,
Richard Schütte,
F. Schweisgut,
Jacob Kraencker,
Ed. Palmer,
Jos. Preusser,
} Strassburg i./E., chem. Institut (durch R. Fittig und R. Wolff);

H. Mehren, Napoli, Bampa Brancaccio 20 (durch Ferd. Tiemann und P. Toennies);

Dr. G. Vortmann, Assistent am unorg. Labor. der techn. Hochschule Aachen (durch A. Classen und R. Ludwig).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

85. Naturen, et illustreret Maanedsskrift u. s. w. 1884, No. 11. Kristiania.

92. Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen. Jahrg. 9, No. 2.

1702. Kraemer, Charles. Sur les dérivés azoiques des phénols, les acides amidophénolsulfoniques et leur relations avec des matières colorantes. Diss. inaug. (Bâle). Lausanne 1884.

12. Annual Report of the board of regents of the Smithonian Institution, for the year 1882. Washington 1884.

Der Vorsitzende: H. Landolt.

Der Schriftführer: A. Pinner.

Mittheilungen.

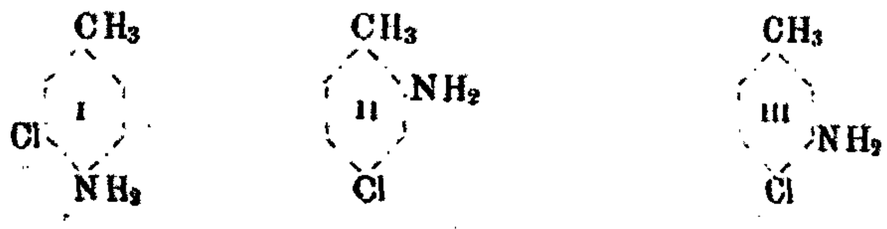
578. E. Wroblewsky: Zur Frage über die Zersetzung der Diazoverbindungen durch Alkohol.

(Eingegangen am 20. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das 13. Heft der diesjährigen »Berichte« enthält zwei Notizen über die Zersetzung von Diazoverbindungen durch Alkohol und zwar eine von Haller (S. 1887) und die andere von A. W. Hofmann (S. 1917).

Aus den in diesen Notizen mitgetheilten Daten ist zu ersehen, dass die Diazoderivate der Kohlenwasserstoffe bei der Zersetzung durch Alkohol sich in die entsprechenden Aether der Phenole verwandeln. A. W. Hofmann weist darauf hin, dass dieser allgemeinen Reaktion bis jetzt noch keine Aufmerksamkeit geschenkt worden sei und dass er bei Griess keine dieselbe betreffenden Angaben gefunden habe. Aus den von Hofmann in seiner Notiz angeführten Literaturangaben über die Fälle, in welchen eine solche Entstehung von Phenoläthern beobachtet worden ist, muss nun geschlossen werden, dass er, allem Anscheine nach, meine Untersuchungen, die ich vor 15 Jahren über diese Frage veröffentlichte, nicht beachtet habe. Damals gelang es mir wohl zuerst, diese Reaktion zu beobachten und zu erforschen. Meine Arbeit darüber befindet sich in der Zeitschrift f. Chem. (N. F.) 6, 164 unter der Ueberschrift »Isomere Monochlormethylphenetole«. Ich möchte hierauf aufmerksam gemacht haben wohl weniger um Prioritätsansprüche zu erheben, als vielmehr in der Absicht Daten mitzutheilen, die einiges Licht auf den Mechanismus dieser Reaktion werfen könnten und durch welche die Bedingungen genauer gekennzeichnet werden, unter welchen die Zersetzung der Diazoverbindungen durch Alkohol in anderer Weise, als wie gewöhnlich, verläuft.

Damals war es mir gelungen, drei isomere Chlortoluidine von folgender Struktur darzustellen:



Das der Formel I entsprechende Chlortoluidin war durch Chloriren des Acetylderivats des Paratoluidins dargestellt worden, während die beiden anderen Isomeren aus dem Parachlortoluol durch Nitriren und

Reduciren erhalten worden waren. Alle drei Derivate waren darauf in die Diazosalze übergeführt und diese dann getrocknet und durch Alkohol zersetzt worden. Das erste Diazoderivat zersetzte sich beim Erwärmen mit Alkohol entsprechend der folgenden Gleichung:

$$C_6H_3ClCH_3 . N_2 . HSO_4 + C_2H_6O$$
$$= C_6H_4Cl . CH_3 + C_2H_4O + H_2SO_4 + N_2,$$

wobei Metachlortoluol erhalten wurde. Die Zersetzung der zweiten und dritten Diazoverbindung verlief jedoch bei den mehrfach wiederholten Versuchen immer nach einer anderen Gleichung und zwar so, dass die isomeren Monochlormethylphenetole erhalten wurden:

$$C_7H_6Cl . N_2 . HSO_4 + C_2H_6O = C_7H_6ClOC_2H_5 + N_2 + H_2SO_4.$$

Wenn man sich erinnert, dass einige Diazoverbindungen substituirter Kohlenwasserstoffe bei derselben Reaktion substituirte Kohlenwasserstoffe geben, wie es z. B. aus einigen meiner Arbeiten, als auch aus denen von Beilstein und Kuhlberg zu ersehen ist, so kommt man zur Schlussfolgerung: »dass bei der Zersetzung der Diazoverbindungen durch Alkohol der normale Reaktionsgang unter dem Einflusse des den Wasserstoff ersetzenden Halogens eine Veränderung erleidet, aber nur in den Fällen, wenn die Amidogruppe hinsichtlich irgend einer zweiten substituirenden Gruppe die Parastellung einnimmt«.

Aller Wahrscheinlichkeit nach wird sich das aus dem Paradichlorbenzol durch Nitriren und Reduciren entstehende Dichloranilin in anderer Weise zersetzen, als die entsprechenden Isomeren, die aus dem Ortho- und Metadichlorbenzol erhalten werden. Auch für die isomeren Monochloraniline wird wohl dasselbe gelten. Es ist noch zu bemerken, dass in meinen Versuchen, die beim Einwirken von Alkohol Phenoläther gebenden Diazoverbindungen sich ziemlich schwer zersetzten, während die Zersetzung der anderen merkwürdig leicht vor sich ging, indem dazu selbst eine ganz unbedeutende Menge Alkohol genügte.

So entstehen z. B. bei der Zersetzung mancher Diazoverbindungen durch Wasser ausser Phenolen auch Kohlenwasserstoffe, was natürlich als Folge der nicht vollständigen Entfernung des Alkohols bei der Fällung des Diazosalzes mittelst Aether angesehen werden muss. —

St. Petersburg. November 1884.

579. Hans Schulze: Ueber pyroschwefelsaure Salze.

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

Hr. Rud. Weber hat kürzlich[1]) eine interessante Arbeit über achtfach-schwefelsaure Salze veröffentlicht, die er sämmtlich dadurch erhielt, dass er die trockenen normalen Sulfate mit Schwefelsäureanhydrid in zugeschmolzenen Röhren erhitzte. Es gelang ihm auf solche Weise, die Octosulfate des Kaliums, Rubidiums, Cäsiums, Ammoniums und Thalliums herzustellen, indess sich vom Natrium und Silber nur Disulfate erhalten liessen. Die Disulfate jener anderen Metalle aber bilden sich leicht beim Erhitzen der Octosulfate.

Auch ich beschäftigte mich vor längerer Zeit mit Versuchen in ähnlicher Richtung. Nur beabsichtigte ich, pyroschwefelsaure Salze darzustellen und begnügte mich zu dem Zwecke Schwefelsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur auf Sulfate einwirken zu lassen. Soweit R. Weber bei seinen Experimenten zu Pyrosulfaten gelangte, kann ich dessen Angaben nur bestätigen, und ich würde darauf verzichten, meine eigenen Erfahrungen über dieses Reaktionsgebiet gleichfalls zu veröffentlichen, wenn ich nicht in der Lage wäre, die Beobachtungen Weber's in mehrfacher Beziehung wesentlich zu ergänzen.

Ich hatte wahrgenommen, dass sich Schwefelsäureanhydrid mit Kaliumsulfat schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Leichtigkeit verbindet. Diese Beobachtung war mir insofern interessant, als die chemische Literatur über die Einwirkung dieser beiden Körper auf einander Unklares und Widersprechendes bietet. So berichtet H. Rose[2]), dass gepulvertes schwefelsaures Kalium den Dampf des Anhydrides sehr langsam absorbire und ihn beim Erwärmen völlig wieder entwickele. Die Angabe in Gmelin-Kraut's Handbuch (6. Aufl.) besagt, Schwefelsäureanhydrid vereinige sich nicht bei gewöhnlichem Druck (H. Rose), wohl aber bei erhöhtem Druck mit Kaliumsulfat. Schultz-Sellack aber, der hierfür citirt ist, sagt wörtlich aus »bei gewöhnlicher Temperatur (!) wirkt Schwefelsäureanhydrid nicht auf das normale Sulfat, wie schon H. Rose bemerkt hat; das erhitzte Sulfat aber nimmt das Anhydrid auf«[3]). Er erhitzte darum das trockene Sulfat mit dem Anhydrid in einer geschlossenen Röhre. Da auch R. Weber in analogem Verfahren höhere Temperatur anwendet, um beide Körper mit einander zu vereinigen, so sei nochmals ganz besonders darauf aufmerksam gemacht, dass sie schon bei gewöhnlicher Temperatur auf einander einwirken. Und mehr noch: die Bildung

---

[1]) Diese Berichte XVII, 2497.
[2]) Pogg. Ann. 38, 117.
[3]) Diese Berichte IV, 113.

des Polysulfates vollzieht sich sogar unter lebhafter, von Wärmeentwicklung begleiteter Reaktion. Das Anhydrid wird unter Zischen aufgenommen, und geräth zugleich — im Ueberschuss angewendet — in heftiges Sieden.

Ich ging bei meinen Versuchen von rektificirtem Schwefelsäureanhydrid aus, das ich direkt mit den trockenen, feingeriebenen Sulfaten zusammenbrachte, und zwar verwendete ich die letzteren hierbei in Mengen von 20—50 g. Mehrere Sulfate nehmen das Anhydrid mit ähnlicher, äusserlich wahrnehmbarer Energie auf wie das Kaliumsalz. Dies gilt insbesondere von denen des Natriums, Ammoniums, Silbers und Thalliums. Es ist aber nicht immer leicht und in einigen Fällen sogar nie möglich gewesen, eine vollständige Ueberführung der Sulfate in Pyrosulfate zu erreichen. Zum Theil liegt dies wohl daran, dass Umhüllungen eintreten, die auch bei feiner Vertheilung Partikel der Sulfate vor der Einwirkung des Anhydrides schützen. Immerhin führten die Versuche zu der Erkenntniss, dass sehr viele normale Sulfate Schwefelsäureanhydrid aufzunehmen im Stande sind. Dieselben wurden in kleinen Retorten mit dem Anhydrid durchtränkt und alsdann unverweilt vom Ueberschusse des letzteren durch Erhitzen im Sand- oder Wasserbade, im Allgemeinen aber bei Temperaturen von 100—120° befreit. Es muss vorläufig unentschieden bleiben, ob auch bei diesem einfachen Verfahren zunächst die von Weber entdeckten Octosulfate entstehen; in solchem Falle erlitten sie bei meinen Versuchen während der Austreibung des Anhydrides in relativ hoher Temperatur den Zerfall in Disulfat und Anhydrid, den Weber beim Kalium-, Rubidium-, Cäsium- und Thalliumsalze beobachtete, während er beim Silber und Natrium direkt und überhaupt nur zum Disulfat gelangte.

Ich erhielt auf beschriebene Weise aus Kaliumsulfat und Schwefelsäureanhydrid nach heftiger Reaktion eine zusammengebackene, ohne Zersetzung schmelzbare Masse mit 62.48 bis 62.77 pCt. SO_3. Dieselbe ist also fast reines Pyrosulfat, dem ein Gehalt von 62.94 pCt. SO_3 entspricht. Das geschmolzene Salz erstarrt krystallinisch; in Hohlräumen kann man es zuweilen in Gestalt höchst feiner Nädelchen beobachten.

Natriumpyrosulfat von gleicher Reinheit auf solchem Wege darzustellen, ist nicht geglückt. Die Analyse des gleichfalls gesinterten Produktes ergab stets die Gegenwart noch unveränderten Sulfates, von dem höchstens 85 pCt. sich in Pyrosulfat umgewandelt zeigten. Nach Weber soll die Vereinigung des Natriumsulfates mit dem Schwefelsäurehydrid erst bei Temperaturen oberhalb 150° eintreten — eine Wahrnehmung, die mit meinen Beobachtungen nicht im Einklang steht.

Möglicherweise lässt sich die Lebhaftigkeit der Reaktion nicht mehr bemerken, wenn man mit kleinen Mengen experimentirt.

Das Ammoniumpyrosulfat entsteht auf angegebenem Wege gleichfalls ausserordentlich leicht. Beim Uebergiessen des normalen Sulfates mit Anhydrid bildet sich unter starker Erhitzung eine durchscheinende Masse, die in amorphe Stücke von sehr reinem Pyrosulfat übergeht, wenn man das überschüssige Anhydrid im Wasserbade vertreibt. Die alkalimetrische Bestimmung des aufgenommenen Schwefelsäureanhydrides ergab bei Produkten verschiedener Darstellung Gehalte von 37.60 und 37.71 pCt., während der Theorie 37.74 pCt. entsprechen. Das Pyrosulfat des Ammoniums ist bisher noch nicht dargestellt und beschrieben worden. Aus dem Octosulfat wird es sich zweifellos durch Erhitzen auf 100° erhalten lassen. — Das Salz schmilzt leicht und ohne Zersetzung; beim Erkalten des Schmelzflusses erstarrt es zu einer strahlig krystallinischen Masse. Es zerfliesst an der Luft sehr rasch, und aus der entstehenden Flüssigkeit scheidet sich Hydrosulfat in Krystallen aus.

Die bereits von Weber beschriebenen Pyrosulfate des Silbers und Thalliums bilden sich gleich denen der Alkalien schon bei blossem Zusammenbringen der Sulfate mit Schwefelsäureanhydrid und gleichfalls unter lebhafter Reaktion. Die Analysen führten fast genau zur Constitution der reinen Disulfate. Beide lassen sich unzersetzt schmelzen und erstarren beim Abkühlen krystallinisch.

Aber auch die Sulfate des Baryums, Strontiums, Calciums, Magnesiums, Zinkes und Bleies sind fähig, Schwefelsäureanhydrid aufzunehmen. Freilich gelang es nicht bei allen, reine Pyrosulfate zu erhalten. Insbesondere blieben bei Blei und Zink die aufgenommenen Anhydridmengen weit unter denen, welche der Zusammensetzung der Pyrosulfate entsprechen. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass man durch Anwendung des Weber'schen Verfahrens, d. h. durch Erhitzen der Sulfate mit Schwefelsäureanhydrid in geschlossenen Röhren und Entfernen des Anhydridüberschusses bei möglichst niederer Temperatur auch die Disulfate dieser Metalle rein erhalten wird, insbesondere wenn man, wie es Weber gethan zu haben scheint, mit kleinen Mengen arbeitet. Möglich ferner, dass sich noch andere Sulfate als aufnahmefähig für das Anhydrid erweisen werden. Wenigstens habe ich für Kobalt-, Nickel- und Mangansalz bestimmte Andeutungen hierfür gewonnen, insofern die Sulfate dieser drei Metalle bei mehreren Versuchen um 5—7 pCt. an Gewicht zunahmen und beim Erhitzen Anhydriddämpfe entwickelten.

Die Pyrosulfate der alkalischen Erden und des Magnesiums erhielt ich — wenn auch nicht bei jedem Versuche, so doch zuweilen — rein und frei von Sulfat. Die Analyse der betreffenden Produkte ist

sehr einfach durch Bestimmung des Gewichtsverlustes ausführbar, den sie beim Glühen erleiden. So verlor das

	I.	II.	III.	Berechnet
Baryumsalz	23.80	26.01	25.42	25.56 pCt.
Strontimsalz	29.57	24.33	—	30.36 »
Calciumsalz	36.88	33.43	29.18	37.04 »
Magnesiumsalz	38.11	29.09	41.10	40.00 »
Zinksalz	24.45	18.13	—	33.19 »
Bleisalz	14.10	15.64	12.22	20.89 »

Alle diese mehr oder minder reinen Pyrosulfate erhält man in Form lockerer oder schwach gesinterter Massen, die an der Luft lebhaft Feuchtigkeit anziehen und in Berührung mit Wasser unter starker Erhitzung heftig zischen.

Da sich die Pyrosulfate der Alkalien, wie schon Berzelius beobachtete, leicht durch Erhitzen von Hydrosulfaten erhalten lassen, so habe ich versucht, auch andere Pyrosulfate auf gleiche Weise darzustellen. Die zur Erlangung des Baryum- und des Magnesiumsalzes unternommenen Versuche ermuthigten jedoch nicht zu weiterer Verfolgung dieses Weges. Das Ammoniumhydrosulfat verliert zwar beim Erhitzen auf 250—300° im Luftstrome Wasser, noch bevor dieses vollständig entwichen ist, aber auch Schwefelsäure, so dass ich Produkte mit höchstens 74.44 pCt. SO_3 erhielt (Pyrosulfat = 75.47 pCt., Hydrosulfat 69.56 pCt.). Baryumhydrosulfat aber (durch Verreibung des Sulfates mit der erforderlichen Menge 66procentiger Schwefelsäure bereitet) erweicht beim Erhitzen zu einer dickbreiigen und zähen Masse, die im Luftstrom schon bei Temperaturen unter 300° allmählich in normales Sulfat übergeht, ohne bei irgend einer niederen Temperatur unter Wasserverlust Pyrosulfat zu bilden.

Besser gelang die Erzeugung verschiedener Pyrosulfate durch Erhitzen von Sulfaten mit Chlorsulfonsäure. Schiff[1]) hat auf solche Weise das Kaliumsalz, und zwar vermöge der Reaktion

$$K_2SO_4 + SO_3HCl = K_2S_2O_7 + HCl$$

erhalten. Ich habe mich begnügt, in analoger Weise das Natrium-, Ammonium- und Baryumsalz darzustellen. Ammonium- und Natriumsulfat erhitzen sich ziemlich stark, wenn man sie mit Chlorsulfonsäure durchtränkt, während sich beim Baryumsulfat nur schwache Erwärmung wahrnehmen lässt. Um vollständige Umwandlung zu erreichen, ist ein Ueberschuss an Chlorsulfonsäure anzuwenden, der nach beendeter Reaktion abdestillirt wird. Beim Ammoniumsalz erhält man hierbei

[1]) Ann. Chem. Pharm. 126, 168.

eine klare, geschmolzene Masse, die zur vollständigen Entfernung der Chlorsulfonsäure so lange erhitzt werden muss, bis Schwefelsäureanhydrid zu entweichen beginnt. Das zurückbleibende Ammoniumpyrosulfat erstarrt beim Abkühlen zu einer strahlig krystallinischen Masse, die indess nie ganz chlorfrei erhalten werden konnte. Einige Schwefelsäurebestimmungen ergaben 74.93 bis 75.91 pCt. SO_3 (statt 75.47 pCt.). Dass das mittelst Chlorsulfonsäure erhaltene Natrium- und Barytsalz wirklich Pyrosulfat ist, wurde durch Ermittelung der Gewichtszunahme gewogener Mengen der trockenen Sulfate festgestellt. Denn es nahmen zu

20.4 g $NaSO_4$ um 11.7 g (statt 11.5 g)
26.0 g $BaSO_4$ um 9.5 g (statt 9.0 g).

---

580. Paul Jannasch: Ueber Monobromparaxylol.

(Eingegangen am 22. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zu meinem nicht geringen Erstaunen las ich in dem letzten, 15. Hefte dieser Berichte p. 2379 die von Oscar Jacobsen gemachte Entdeckung, dass die aus Brom und Paraxylol gebildete Monobromverbindung nicht, wie ich früher feststellte[1]), eine in der Kälte zu grossen, bei 10° schmelzenden Blättern vollständig erstarrende, constant bei 199.5—200.5° siedende Flüssigkeit sei, sondern in Eiswasser, oder Kältemischungen flüssig bleibe und um etwa 5° höher siede, überhaupt die alten physikalischen Eigenschaften des zuerst von Fittig und mir[2]) von dem gewöhnlichen Bromtoluolgemisch[3]) aus synthetisch aufgebauten Derivates zeige. Da ich das schön krystallisirende Monobromparaxylol wiederholt darzustellen Veranlassung hatte, und zwar nicht bloss in kleinen Mengen[4]), hierbei aber niemals bei demselben andere Eigenschaften, als die von mir a. a. O. genau beschriebenen beobachtete, so war damit schon jedes in das Bereich der Möglichkeit gehörende zufällige Versehen meinerseits thatsächlich ausgeschlossen. Einer Neudarstellung

[1]) Ann. Chem. Pharm. 171, 79.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 151, 283.
[3]) cf. meine Abhandlung: »Die Bildung von isomeren Toluolabkömmlingen« in den Nachr. der königl. Ges. der Wissensch. an der Georg-Augusts-Univ. zu Göttingen, December 1883, 381.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 176, 284.

des Monobromparaxylols unterzog ich mich nur deshalb sofort, um mich sobald als möglich von dem drückenden Vorwurfe, isomere Gemische für einen chemisch reinen Körper ausgegeben zu haben, zu befreien; obgleich es wohl jedem in der fraglichen Angelegenheit streng logisch Prüfenden im höchsten Grade auffällig erscheinen wird, dass ein ausgezeichnet krystallisirendes, constant schmelzendes und siedendes und ohne alle Schwierigkeiten reine *p*-Bromtoluylsäure gebendes Bromdimethylbenzol plötzlich unreiner sein soll, als eine schlecht charakterisirte, sehr zweifelhafte Derivate liefernde Flüssigkeit[1]). — Glücklicherweise befand ich mich im Besitz einer für den Versuch ausreichenden, synthetisch aus *p*-Dibrombenzol gewonnenen Menge von krystallisirtem Xylol, welches von 136—137° siedete und in Eiswasser vollkommen erstarrte. Auf das letztere Verhalten lege ich zur Beurtheilung der Reinheit des Kohlenwasserstoffes ein besonderes Gewicht, indem ich bei meinen früheren Untersuchungen über *p*-Xylol häufig genug die Erfahrung machte, dass Präparate, welche in Kältemischungen zu vollständig harten Krystallmassen ausfroren, in schmelzendes Eis gebracht sich theilweise flüssig erhielten; man muss sogar unter Umständen mehrere Male diese flüssigen Antheile abgiessen, ehe man eine tadellose Krystallisation erreicht. Ich habe auch gar nicht selten Gemische von Toluol und *p*-Xylol unter Händen gehabt, welche in Eiswasser absolut flüssig blieben, während sie in der Kältemischung recht gut krystallisirten. 8 g meines oben erwähnten reinen *p*-Xylols wurden nun genau mit der berechneten Menge Brom[2]) bei guter Abkühlung behandelt und die Reaktionsprodukte in bekannter Weise gereinigt und fraktionirt. Es waren nur ganz geringe Antheile des Kohlenwasserstoffes unbromirt geblieben, so dass bis 195° nur einige Tropfen überdestillirten, das Hauptprodukt aber sogleich in den Fraktionen 197—203° und 203—209° aufgefangen werden konnte; diese letzten beiden Rohdestillate erstarrten bereits vollständig in einer Kältemischung zu einer festen Blättermasse; durch dreimaliges Fraktioniren erhielt ich daraus fast 4 g reines farbloses, constant bei 199—201° siedendes[3]) Monobromparaxylol, dessen Krystallisation in Kältemischungen nichts zu wünschen übrig liess. Der Schmelzpunkt einer Probe der vollkommen harten, für einen Glasstab undurchdringlichen Krystallmasse, welche ich im kalten Zimmer einige Zeit zwischen Fliesspapier

---

[1]) cf. meine ganz bestimmt lautenden Angaben über die von mir aus dem ersten synthetischen Bromdimethylbenzol dargestellte Bromtoluylsäure und deren Salze in meiner Inaugural-Dissertation, Göttingen bei E. A. Huth.

[2]) Bei gleichzeitiger Gegenwart einer sehr kleinen Menge Jod.

[3]) Etwa ein Drittel des Quecksilberfadens im Dampf.

presste, lag genau bei 9—10°. Die Ausführung dieser Bestimmung erfolgte im gewöhnlichen Schmelzröhrchen.

Ich will schliesslich nicht unerwähnt lassen, dass das Brom-*p*-xylol sich längere Zeit in einer Kältemischung befinden kann, ohne fest zu werden, ein Reiben der Gefässwände vermittelst eines Glasstabes, eines Platindrahtes u. s. w. aber die Krystallisation momentan einleitet. — Aus einem solchen chemisch reinen Monobromparaxylol habe ich vor nun mehr als 10 Jahren die reine Brom-*p*-Toluylsäure ohne jede Beimischung von Isomeren erhalten.

Dieses ist mein erstes und mein letztes Wort in der in Rede stehenden Angelegenheit. Jeder sich für den Gegenstand interessirende Chemiker kann sich ja leicht und rasch von der Richtigkeit des hier Gesagten durch eigene Anschauung überzeugen.

Göttingen, im November 1884.

---

581. G. Lunge: Ueber das Volumgewicht des normalen Schwefelsäurehydrat.

(Eingegangen am 23. Nov.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

So ungern ich auch einem so eminenten Fachgenossen, wie Hrn. Mendelejew, entgegentrete, so kann ich doch unmöglich dessen Angriff auf meine Beobachtungsmethoden und Berechnungen (diese Berichte XVII, 2536) mit Stillschweigen übergehen, muss vielmehr im Folgenden die völlige Grundlosigkeit seiner Ausstellungen darlegen. Ich bedaure dies um so mehr, als es sich um eine im Grunde höchst geringfügige Sache handelt, nämlich um eine Differenz von 0.001 im Volumgewicht des normalen Schwefelsäurehydrats, H_2SO_4. Diese Differenz hat durchaus kein theoretisches Interesse, denn ein solches kann sich nur an die von F. Kohlrausch und von Schertel festgestellte, von mir bestätigte Thatsache heften, dass das reine Hydrat eine geringere Dichte als das etwas wasserhaltige oder Schwefelsäureanhydrid-haltige besitzt, eine Thatsache, welche auch Mendelejew nur von neuem bestätigen konnte. Ebensowenig ist es von praktischer Wichtigkeit, ob das fragliche Volumgewicht 1.837 oder 1.838 ist (die vierte Stelle ist ja so wie so unsicher), denn an eine Benutzung der Dichte zur Gehaltsbestimmung solcher höchstconcentrirter Säuren kann man aus handgreiflichen Gründen nicht denken. Ich verstehe es mithin gar nicht, welchen Werth Hr. Mendelejew darauf legen kann,

den Nachweis zu versuchen, dass ich bei meinen Volumgewichtsbestimmungen einen etwas grösseren, als den von ihm für statthaft gehaltenen Fehler von ± 0.0002 gemacht habe. Wenn man auch zugeben wird, dass ein und derselbe Beobachter, mit demselben Material und Apparat, die eben erwähnte Genauigkeit recht gut erreichen kann, so zeigen doch ungemein viele Beispiele, und grade auch das vorliegende, dass die von verschiedenen Beobachtern gefundenen Werthe erheblich mehr differiren können. Ich werde nun nachweisen, dass sämmtliche Vorwürfe, welche mir Hr. Mendelejew macht, allen und jeden Grundes entbehren.

1) Nach Mendelejew sei es »klar«, dass bei meinem Verfahren, das auf 8—10° abgekühlte Pyknometer bei einer Zimmertemperatur von ca. 18° sich auf 15° erwärmen zu lassen, der unter der Thermometerkugel befindliche Theil der Flüssigkeit die niedrigere Temperatur behalten konnte. Schon theoretisch kann man diese Annahme bestreiten, und könnte für eine so zähe Flüssigkeit, wie die betreffende, eher gerade das Gegentheil behaupten, aber weit besser war es doch, Mendelejew's Annahme durch den Versuch zu prüfen. Ich habe also genau wie früher concentrirte, auf 9° abgekühlte, Schwefelsäure in demselben fast kugelförmigen Pyknometer im Zimmer bei 17.2° auf einem Holzblock stehend sich erwärmen lassen, bis das innere Thermometer 15° zeigte, wozu dreiviertel Stunden erforderlich waren. Nun hing ich an Stelle des eingeschliffenen Thermometers, dessen Quecksilbergefäss gerade das mittlere Drittel der Pyknometerkugel einnahm, ein sehr empfindliches Thermometer mit sehr kleinem Quecksilbergefäss ein, welches leicht auf 0.05° abzulesen war. Ganz an den Boden des Pyknometers anstossend, zeigte dieses 15.1°; ganz oben, so dass das Gefäss eben noch ganz in die Säure eintauchte, genau eben so viel. Nach ca. 2 Minuten stand die Temperatur oben auf 15.2°; das Thermometer wurde jetzt wieder ganz auf den Boden herabgelassen, aber die Quecksilbersäule sank nicht um eine Haaresbreite. Dies beweist, dass die oben angeführte Annahme Mendelejew's mindestens für den vorliegenden Fall völlig irrig ist.

2) Mendelejew behauptet, ich sage nichts von einer Correction meines Thermometers und dieses könne möglicherweise ungenau gewesen sein. Dies ist unrichtig; nach dem Aufsatze in der Chem. Ind. 1883, 39, Sp. 2, Z. 15 v. u. war das Thermometer auf seine Richtigkeit controlirt, und zwar nach allen Regeln der Kunst.

3) Ich habe allerdings keine Wanne von constanter Temperatur benutzt (und zwar absichtlich zur Vermeidung einer Anziehung von Wasser); der unter No. 1 beschriebene Versuch zeigt, dass dies unnöthig, und meine Methode auch ohne dies vollkommen genau war. Und wenn Mendelejew verlangt, ich hätte auch noch bei etwas anderen Tempe-

raturen als 15° beobachten sollen, so hätte ihm wiederum eine genauere Lectüre unseres Aufsatzes gezeigt, dass ich das allerdings gethan hatte (a. a. O. S. 40, Sp. 1, Z. 18—20).

4) Mendelejew macht die an sich höchst gezwungene Annahme, dass während der langsamen Erwärmung des Pyknometers durch dessen Schliffe genügend Feuchtigkeit aus der Luft hätte absorbirt werden können, um das Volumgewicht der Säure durch Verdünnung merklich zu erhöhen. Aber dies ist durch den Gang unserer Versuche völlig ausgeschlossen. Es wurde stets je eine Probe zur Titrirung von dem Einfüllen der Säuren aus der Vorrathsflasche in das Pyknometer, und eine zweite nach Beendigung des Versuches aus dem Pyknometer selbst mittelst der Winkler'schen Hahnröhre herausgewogen; aber beide Proben wurden stets genau übereinstimmend gefunden (a. a. O. S. 39).

5) Aus einer meiner Beobachtungen schliesst Mendelejew, dass der grösstmögliche Fehler meiner Bestimmungen mindestens ± 0.0003 gewesen sein müsste. Jene eine Beobachtung war, wie a. a. O. hervorgehoben, mit einer nach anderer Methode als die übrigen dargestellten Säure gemacht und steht ein wenig ausserhalb der sonst ganz regelmässig verlaufenden Curve. So etwas wird auch einem so ausgezeichneten Beobachter wie Hrn. Mendelejew selbst schon vorgekommen sein, ohne dass man deshalb die übrigen Bestimmungen als mit diesem Fehler behaftet ansehen müsste. Und was ist schliesslich ein, noch dazu einmaliger, Fehler von ± 0.0003!

6) Ganz unbegreiflich ist es, dass meine Beobachtungen unzuverlässig sein sollen, weil ich bei meiner Kritik der Arbeit von W. Kohlrausch eine Angabe desselben über den Ausdehnungscoefficienten unrichtig als von dem meinigen abweichend interpretirt hatte, während unsere Beobachtungen darüber factisch übereinstimmten! Das ist doch wahrlich keine berechtigte Annahme! Auch ist es Hrn. Mendelejew entgangen, dass ich jenen kleinen Irrthum schon längst berichtigt habe (Chem. Industrie 1883, 128).

7) Nach Aufzählung der hier widerlegten sechs Gründe, warum man seiner Meinung nach an der Richtigkeit der von mir bestimmten Volumgewichte zweifeln könne, sagt Mendelejew ich habe »diese Seite der Frage umgangen.« Diese Zulage muss ich mit aller Entschiedenheit zurückweisen. Wie konnte ich jene sechs Gründe berücksichtigen, ehe sie ausgesprochen waren? Die früher von Mendelejew ausgesprochenen Zweifel beruhten 1) auf dem Widerspruch mit Marignac, 2) darauf, dass ich in der zusammen mit Naef veröffentlichten Abhandlung die Verantwortlichkeit für die Bestimmung der

specifischen Gewichte allein auf mich genommen hatte.[1]) Mit diesen Zweifeln habe ich mich ja aber in meiner früheren Entgegnung (diese Berichte XVII, 1749) eingehend befasst.

8) Ich soll die Angaben von Schertel, Marignac und W. Kohlrausch unrichtig berechnet haben $\left(\text{d. h. auf } \frac{15^0}{4^0}\right)$. Für den Fall von W. Kohlrauch giebt Mendelejew überhaupt gar keinen Beleg für diesen Ausspruch, und könnte dies auch nicht thun; die betreffende Zahl ist in meiner letzten Mittheilung eben ganz richtig wiedergegeben, nämlich = 1.8452 bei $\frac{15^0}{4^0}$. Für die Fälle von Schertel und Marignac kommt Mendelejew zu seiner Behauptung durch allerlei willkürliche Annahmen über die Correctionen, welche diese Forscher angewendet oder nicht angewendet haben möchten. Ich für meinen Theil werde nicht Annahmen, sondern Thatsachen bringen.

Von Schertel liegen mir, wie ich ja bereits früher gesagt hatte, (S. 1750), durch dessen Gefälligkeit brieflich die Originalbeobachtungen mit allen von ihm selbst eingetragenen Correcturen vor, nämlich für den luftleeren Raum bei $\frac{0^0}{4^0}$: 1.8528; bei $\frac{16.9^0}{4^0}$: 1.8358; bei $\frac{17.2^0}{4^0}$: 1.8356; somit für $\pm$ 1° C. : $\mp$ 0.001 Aenderung des Volumgewichts. Hieraus berechnet sich natürlich für $\frac{15^0}{4^0}$: 1.8378, also die von mir auch früher gegebene Zahl, unmöglich 1.8371 oder 1.8381, wie Mendelejew auf Grund seiner Annahmen über die ihm unbekannten Originalbeobachtungen herausrechnet.

Für Marignac will Mendelejew à tout prix herausrechnen, dass dessen beide Bestimmungen von 1853 und 1870 bis auf $\pm$ 0.0002 zusammenfallen, also bis auf die Grösse der unvermeidlichen Versuchsfehler. Das Gegentheil hiervon habe ich schon früher genügend erwiesen, und begreife nicht, wie Mendelejew an seiner Behauptung festhalten kann, gegenüber dem Ausspruche von Marignac: »Il est parfaitement vrai que les résultats obtenus dans cette seconde série d'observations ne s'accordent pas très-exactement avec ceux de la première.« Ich muss mir erlauben, Hrn. Marignac in Bezug auf seine eigenen Beobachtungen mehr Glauben als Mendelejew zu schenken.

Nun soll ich allerdings auch Marignac's Zahl von 1853 falsch reducirt haben, nämlich auf 1.8389 statt auf 1.8382. Hierzu kommt

---

[1]) Mendelejew sagt, dass ich ihn darin missverstanden hätte. Ich richtete mich nach der ausführlichen Wiedergabe des russischen Originals von Jawein (S. 303 der Referate dieses Jahres). Mich trifft also kein Vorwurf in dieser Beziehung.

Mendelejew, indem er die von ihm aus dem Original citirten Zahlen zu Grunde legt (1.854 bei 0°, 1.842 bei 12°, 1.834 bei 24°, alle bezogen auf Wasser von derselben Temperatur), erwähnt aber nicht, dass im Original unmittelbar darauf die Angaben, bezogen auf Wasser von 0°, folgen (1.854 bei 0°, 1.842 bei 12°, 1.830 bei 24°), aus welchen eine andere als die von ihm berechnete Zahl folgt. Marignac's abgerundete Zahlen für $\frac{12^0}{12^0}$ und $\frac{12^0}{0^0}$ sind beide = 1.842. Mendelejew nimmt hiervon willkürlich das Erstere; ich meinerseits nahm das Zweite, aber nicht willkürlich, denn dies stimmt besser zu der allgemein recipirten Ausdehnung von ± 0.001 für ± 1° C. Dann kommt man auf 1.839 für $\frac{15^0}{0^0}$, und dies hatte ich für $\frac{15^0}{4^0}$ auf 1.8389 berechnet, allerdings mit etwas zu grosser Kürzung der Decimalstellen. Bei Einbeziehung von mehr Stellen kommt man auf 1.8388, und dieser Unterschied von 0.0001 ist positiv alles, was man mir allenfalls als »Ungenauigkeit« vorwerfen könnte, aber sicher nicht die von Mendelejew herausgerechneten 0.0007!

Hiermit habe ich nun sämmtliche Vorwürfe des Hrn. Mendelejew behandelt und sie in allen Stücken widerlegt. Es fällt mir gar nicht ein, meinerseits behaupten zu wollen, dass seine Zahl für die Dichte der Schwefelsäure unrichtig sei; wo selbst die Physiker (F. u. W. Kohlrausch) viel weiter auseinandergehen als Mendelejew und ich, da wird man sagen müssen, dass in diesem Falle sachliche Schwierigkeiten eine grössere Uebereinstimmung unter verschiedenen Beobachtern verhindert haben. Dass ich die unter uns bestehende Differenz von ± 0.001 für nicht grösser halte, als es unter solchen Umständen zu erwarten ist, habe ich in dem ganz analogen Falle von F. Kohlrausch schon früher gesagt (Chem. Industrie 1883, S. 38). Die Erörterung der so unbedeutenden Frage, ob die Zahl 1.837 oder 1.838 der Wahrheit näher kommt, scheint mir schon weit genug ausgesponnen zu sein, und werde ich meinerseits ohne die dringendste Nöthigung mich an derselben nicht weiter betheiligen.

Zürich, 21. November 1884.

582. L. Berend: Ueber Dimethylchinolin II.

[Mittheilung aus dem neuen chemischen Institut zu Kiel.]

(Eingegangen am 24. Novbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von den drei isomeren Metaxylidinen kommen zur Darstellung von Dimethylchinolinen nur das 1:3:4 und das 1:3:5 in Betracht, denn in dem dritten Metaxylidin, in welchem die Amidogruppe die Stellung 2 hat, steht zur Ringbildung kein benachbartes Wasserstoffatom zur Verfügung.

Heute will ich vorläufig über das vom gewöhnlichen Metaxylidin (1:3:4) sich ableitende Dimethylchinolin berichten. Die Darstellung ist dieselbe wie bei dem aus Orthoxylidin entstehenden Dimethylchinolin [1]). Die Reaktion ist nicht sehr stürmisch.

Das erhaltene Dimethylchinolin ist eine farblose, lichtbrechende, ölige Flüssigkeit, welche bei 268—269° (corr.) siedet. Ihr specifisches Gewicht auf Wasser von 4° C. bezogen, ist = 1.0665.

Die Elementaranalyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{11}N$
C	83.90	84.02 pCt.
H	7.15	7.01 »

Das Platindoppelsalz $(C_{11}H_{11}NHCl)_2PtCl_4$ wurde durch Zusatz von Platinchlorid zu einer siedenden Lösung der Base in Salzsäure gewonnen. Der Niederschlag bestand aus gelben Nadeln, die sich in heissem Wasser schwierig, auf Zusatz von Salzsäure leichter lösen. Das Doppelsalz ist krystallwasserfrei.

	Gefunden	Die Formel $(C_{11}H_{11}N, HCl)_6PtCl_4$ verlangt
Pt	26.86	26.90 pCt.

Das saure Sulfat $(C_{11}H_{11}N)H_2SO_4$ wurde erhalten auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure zu einer alkoholischen Lösung der Base. Schneeweisses Pulver, aus kleinen Nadeln bestehend.

	Gefunden	Die Formel $(C_{11}H_{11}N)H_2SO_4$ verlangt
SO_4	37.7	37.64 pCt.

Das Bichromat fällt in gelben, feinen Nadeln auf Zusatz von $K_2Cr_2O_7$ zur Lösung des schwefelsauren Salzes. Aus heissem Wasser umkrystallisirt schiesst es in schönen zolllangen Nadeln an.

Lässt man auf 1 Theil der Base 4 Theile rauchender Schwefelsäure bei einer Temperatur von 160—170° C. 8—10 Stunden lang einwirken, so entsteht eine Sulfosäure, welche in Wasser sehr leicht löslich ist, ebenso in warmem Alkohol. Um sie zu reinigen, wurde

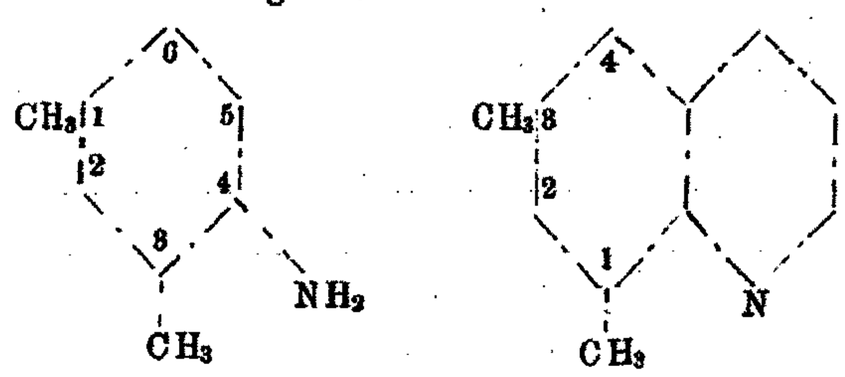
[1]) Diese Berichte XVII, 1489.

sie aus ihrer alkoholischen Lösung durch Ligroïn gefällt. Mikroskopische Nadeln von schwachgelblicher Färbung, Schmelzpunkt 165 bis 166° C.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{10}N.HSO_3$
SO_3	33.92	33.75 pCt.

Leeds [1]) hat durch Destillation von Acroleïnxylidin ein Dimethylchinolin gewonnen, dessen Siedepunkt er bei 270° C. angiebt. Ich bin geneigt, dasselbe als identisch mit dem von mir dargestellten anzusehen.

Die beiden Methylgruppen stehen im Xylidin und Dimethylchinolin in der Stellung 1 : 3.



Kiel, den 16. November 1884.

---

583. Heinrich Goldschmidt: Ueber den sogenannten Oxycampher von J. Kachler und F. V. Spitzer.

(Eingegangen am 24. Nov.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im 15. Hefte dieser Berichte machen die genannten Herren darauf aufmerksam, dass die von R. Zürrer und mir dargestellte Campholensäure identisch sei mit einer von ihnen beschriebenen Substanz, welcher sie den Namen Oxycampher beilegen. Die Existenz dieser Verbindung war uns selbstverständlich bekannt, ist dieselbe doch an zugänglichster Stelle (diese Berichte XV, 1343, 2336, Beilstein's org. Chemie, M. M. Richter's Tabellen der Kohlenstoffverbindungen) angeführt. Aber einerseits differiren die Siedepunktsangaben um 10°, andererseits hielten wir es nicht für denkbar, dass eine Substanz von so ausgeprägtem Säurecharakter von den Entdeckern nicht als wahre Säure erkannt worden wäre, so dass wir auf den Gedanken der

[1]) Diese Berichte XVI, 289.

Identität von Campholensäure mit dem sogenannten Oxycampher unmöglich verfallen konnten.

Die HH. Kachler und Spitzer bezweifeln in ihrer Abhandlung die von uns aufgestellte Formel der Campholensäure, C_9H_{15}---COOH, und halten vielmehr dafür, dass derselben das Schema $C_8H_{14}\left\{\begin{array}{l}C\text{---}OH\\ \vdots\ \ >O\\ C\text{---}H\end{array}\right.$ zukomme. Diese Formel aber setzt für den Campher selbst das Constitutionsschema $C_8H_{14}\left\{\begin{array}{l}C\text{---}H\\ \vdots\ \ >O\\ C\text{---}H\end{array}\right.$ voraus, welches durch die Entdeckung des Camphoroxims von V. Meyer und E. Nägeli[1]) beseitigt ist. Ist es doch allgemein bekannt, dass Hydroxylamin nur auf die Carbonylgruppe, nicht aber auf die Gruppe C---O---C einwirkt.

Die von Zürrer und mir vertretene Auffassung der Verbindung $C_{10}H_{16}O_2$ als Carbonsäure ist nach allen ihren Reaktionen die allein zulässige. Schon die eine Eigenschaft des Ammonsalzes, beim Erhitzen Wasser abzuspalten und in das Amid überzugehen, dürfte als Beweis für das Vorhandensein einer Carboxylgruppe genügen. Käme der Campholensäure eine phenolartige Constitution zu, wie sie die HH. Kachler und Spitzer annehmen, so wäre eine solche Reaktion kaum erklärlich. Das Camphoroximanhydrid, $C_{10}H_{15}N$, welches wir als Nitril der Campholensäure erkannt haben, zeigt ebenfalls vollständig das Verhalten eines Cyanürs, indem es durch Wasseraufnahme in das zugehörige Amid, durch Hydroxylamin in das Amidoxim[2]) übergeht. Nach der Formel, welche Kachler und Spitzer für die Campholensäure aufgestellt haben, käme diesem Anhydride das Schema $C_8H_{14}\left\{\begin{array}{l}C\\ \vdots\ \ >N\\ C\text{---}H\end{array}\right.$ zu. Eine solche Bindungsweise des Stickstoffs liesse dann erwarten, dass der Körper basischer Natur wäre, was aber durchaus nicht der Fall ist.

Wir hoffen übrigens, bald neue Beweise für die Richtigkeit unserer Auffassung bringen zu können. Das Recht, über unsere Campholensäure weiter arbeiten zu dürfen, werden uns nach dieser Darlegung die HH. Kachler und Spitzer wohl nicht mehr im Ernste bestreiten.

Zürich, den 22. November 1884.

---

[1]) Diese Berichte XVI, 494.

[2]) Tiemann, diese Berichte XVII, 126, 1685.

584. Eug. Lellmann: Ein Beitrag zur Theorie des Benzols.

(Mittheilung aus dem chem. Hauptlaboratorium zu Tübingen.)

(Eingegangen am 21. Novbr.; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als ich vor einiger Zeit die drei salzsauren Nitraniline durch die Einwirkung von Benzolsulfonchlorid auf die Nitraniline als Nebenprodukte erhielt, fiel mir die verschiedene Beständigkeit der erwähnten Chlorhydrate an feuchter Luft auf; am leichtesten schien mir die Orthoverbindung, schwerer das Paraderivat durch Wasser in Salzsäure und Nitranilin zerlegt zu werden, während das salzsaure Metanitranilin sich bei weitem am beständigsten erwies. Das Zerfallen in Salzsäure und Base konnte man an dem Gelbwerden der beinahe farblosen Salze beobachten.

Ich habe diesen Vorgang, die Zersetzung der salzsauren Nitraniline durch Wasser, einer vergleichenden quantitativen Untersuchung unterworfen und die zu diesem Zwecke erforderlichen Chlorhydrate so hergestellt, dass ich in eine Lösung des Nitranilins in trockenem Benzol getrocknetes Salzsäuregas einleitete und den sofort entstehenden voluminösen Niederschlag, als dessen Menge nicht mehr zuzunehmen schien, absaugte, mit Benzol nachwusch und im Vacuum trocknete. Das salzsaure Metanitranilin wurde so als eine rein weisse Masse erhalten, während das Orthoderivat einen gelblichen Ton und die Paraverbindung einen Stich ins Graue zeigte; die Reinheit der drei Verbindungen wurde durch Chlorbestimmungen festgestellt.

Es wurde nun unter zwei verschiedenen Bedingungen die Einwirkung des Wassers auf die salzsauren Nitraniline studirt: Einmal brachte man von allen drei Verbindungen dieselbe Quantität (0.6504 g) in möglichst gleich grossen Tiegeln mit derselben Menge (9 ccm) Wasser zusammen, und stellte die Tiegel unter eine gut schliessende Glasglocke; nach achttägigem Verweilen unter derselben wurden die drei Gefässe unter eine andere Glasglocke gebracht, die Schwefelsäure und festes Natriumhydroxyd enthielt. Nach 14 Tagen waren Wasser und frei gewordene Salzsäure vollständig absorbirt und die sodann vorgenommenen Chlorbestimmungen ergaben, dass

vom *o*-Nitranilinchlorhydrat . .	9.64 pCt.
» *p*-Nitranilinchlorhydrat . .	5.21 »
» *m*-Nitranilinchlorhydrat . .	0.84 »

in Base und Säure zerlegt waren. Es folgt hieraus bei allen drei Verbindungen eine theilweise Spaltung in Base und Säure; beim Metaderivat ist die zerlegte Quantität indessen so klein, dass die gefundene Differenz nicht viel grösser ausfällt als die durch die Fehlerquellen der Analyse entstehende. Es wurden daher die Bedingungen einer zweiten Versuchsreihe so gewählt, dass die Wirkung des Wassers eine

energischere sein musste. Man versetzte gleiche Quantitäten der salzsauren Nitraniline (0.5171 g) in gleich grossen Kölbchen mit derselben Wassermenge (27 ccm), erwärmte auf einem gleichmässig erhitzten Sandbade die Flüssigkeiten kurze Zeit bis zum beginnenden Sieden und liess hierauf in einem auf 75° erhitzten Raume zur Trockne dampfen. Es ergab sich, dass

vom *o*-Nitranilinchlorhydrat	. .	63.8 pCt.
» *p*-Nitranilinchlorhydrat	. .	13.1 »
» *m*-Nitranilinchlorhydrat	. .	3.4 »

in Base und Salzsäure gespalten waren.

Wie man sieht, steht die Reihenfolge der Zersetzlichkeit nach diesen Beobachtungen mit obigen Resultaten in Uebereinstimmung: Die Metaverbindung ist die beständigste, weniger beständig das Paraderivat und am zersetzlichsten die Orthoverbindung.

Vergleicht man das Verhalten der drei salzsauren Nitraniline mit dem des durch Wasser nicht zerlegbaren salzsauren Anilins, so ergiebt sich, dass die Einführung der Nitrogruppe an der Metastellung den basischen Charakter am wenigsten schwächt, stärker an der Para- und in noch bedeutend höherem Grade an der Orthostellung; mit anderen Worten kann man sagen, dass die Nitrogruppe, ohne sich selbst zu verändern, im salzsauren Nitranilin diesem eine Reaktionsfähigkeit (nämlich Abspaltung von Salzsäure durch Wasser) verleiht, die bei dem salzsauren Anilin selbst nicht vorhanden ist, und zwar nimmt die Leichtigkeit, mit welcher diese Umsetzung erfolgt, bei Meta, Para und Ortho in der angedeuteten Reihenfolge zu, d. h. der Einfluss der Nitrogruppe auf die Gruppe $NH_2 . HCl$ wächst mit der Verschiebung der ersteren von Meta zu Para zu Ortho.

Es liegt in der chemischen Literatur eine Reihe ähnlicher Beobachtungen vor, quantitative vergleichende Bestimmungen sind bis jetzt, wie es scheint, nicht vorgenommen, allein so viel ergiebt sich doch aus diesen Beispielen, ganz in Uebereinstimmung mit den oben beschriebenen Resultaten, dass der Einfluss der Ortho- und Parastellung auf gewisse Reaktionen ein erheblich grösserer als der der Metastellung ist. Ich will nur an die folgenden Reaktionen erinnern:

Von den drei Xylolen werden Ortho- und Paraderivat leicht durch verdünnte Salpetersäure in die resp. Toluylsäuren übergeführt, während Metaxylol bedeutend schwerer oxydirt wird.

Von den drei Oxybenzoësäuren geben nur Para und Ortho mit Salzsäure bei höherer Temperatur Phenol; die Zersetzung der *m*-Oxybenzoësäure ist bis jetzt unter diesen Bedingungen nicht gelungen, eben so wenig wie die der Benzoësäure.

Bei der Einwirkung von Ammoniak auf die Nitranisole werden Ortho und Para in die entsprechenden Nitraniline umgewandelt, während die Metaverbindung und das Anisol selbst nicht zerlegt wird.

Ortho- und Parabromnitrobenzol geben mit Ammoniak ebenfalls die resp. Nitraniline; *Ammoniak wirkt auf m-Bromnitrobenzol sowie* auf Brombenzol nicht ein.

Metanitranilin und Anilin werden beim Kochen mit Alkalien nicht angegriffen, während *o*- und *p*-Nitranilin unter Entbindung von NH_3 die entsprechenden Nitrophenole liefern; dem Metanitranilin stellt sich in seinem Verhalten das Nitrotoluidin $C_6H_3\overset{I}{C}H_3\overset{II}{N}O_2\overset{IV}{N}H_2$, ebenfalls eine Metaverbindung, zur Seite, während das Nitrotoluidin $C_6H_3\overset{I}{C}H_3\overset{III}{N}O_2\overset{IV}{N}H_2$ mit Alkali Nitrokresol liefert und sich somit dem *o*-Nitranilin gleich verhält.

Aus diesen Thatsachen ergiebt sich in Uebereinstimmung mit meinen Beobachtungen über die salzsauren Nitraniline so viel, dass durch die Einführung eines Substituenten in ein einfaches Benzolderivat an der Metastelle häufig ein Substitutionsderivat entsteht, welches in seinem chemischen Charakter von der Muttersubstanz sehr wenig verschieden ist, dass andererseits die isomeren Ortho- und Paraabkömmlinge oft Reaktionen eingehen können, die bei dem einfachen Derivat gar nicht oder schwer durchführbar sind.

Ebensowohl kann indessen das Umgekehrte stattfinden, indem nämlich eine eingeführte Gruppe, ohne sich selbst zu verändern, hemmend auf den Verlauf einer Reaktion einwirkt, jedoch auch in diesem Falle bleibt dasselbe Verhältniss zwischen Para, Ortho und Meta bestehen, d. h. die beiden ersteren wirken stärker (hemmend) als Meta.

Metanitranilin addirt sich selbst an mit Benzol verdünntes Phenylsenföl ohne Schwierigkeit (aber nicht so bereitwillig wie Anilin), während Paranitranilin[1]) unter denselben Verhältnissen nicht mehr reagirt, jedoch nach meinen noch nicht ganz abgeschlossenen Beobachtungen bei vierstündigem Erhitzen mit Phenylsenföl auf 100° ohne Verdünnungsmittel den *p*-Nitrodiphenylthioharnstoff leicht bildet. Beim Orthonitranilin ist ein Additionsproduct viel schwerer zu erzielen, es scheint jedoch, als ob beim Erhitzen mit Phenylsenföl auf 180° etwas *o*-Nitrothiocarbanilid entstehe.

Bei der Oxydation der drei Nitrobenzaldehyde zu den entsprechenden Säuren scheinen analoge Unterschiede hervorzutreten: *m*-Nitrobenzaldehyd wird bekanntlich durch Salpetersäure leicht oxydirt (aber immerhin schwerer als Benzaldehyd selbst), während die Paraverbindung selbst bei langem Kochen mit nicht zu concentrirterer Salpetersäure sich kaum verändert. Ueber die Oxydirbarkeit des *o*-Nitrobenzaldehydes durch Salpetersäure liegt meines Wissens keine Angabe

---

[1]) Losanitsch, diese Berichte XIV, 2365.

vor, man wird indessen annehmen können, dass hier wie bei den meisten Orthoverbindungen die Oxydation nicht so leicht wie beim Metaderivat erfolgt.

Von den Amidophenolen lässt sich nur das Metaderivat leicht in ein Dioxybenzol überführen, bei der Paraverbindung gelingt die Reaction schwer, bei der dritten Isomeren garnicht; ganz analog lässt sich aus dem Amidocresol,

$$C_6H_3\overset{I}{C}H_3\overset{II}{N}H_2\overset{IV}{O}H,$$

leicht ein Methylresorcin gewinnen [1]).

Metaoxybenzoësäure wird, analog der Benzoësäure, durch Natriumamalgam zu dem entsprechenden Alkohol reducirt und unterscheidet sich dadurch von den beiden isomeren Verbindungen.

Aus den vorstehenden Beispielen, deren Zahl sich vermuthlich noch vermehren lassen wird, ergiebt sich, wie durch Einführung einer Nitro- oder Hydroxylgruppe in ein einfaches Benzolderivat die Leichtigkeit, mit welcher dieses ursprüngliche Derivat eine gewisse Umsetzung einging, abgeschwächt wird, und zwar bei den drei Isomeren in der oben erwähnten Reihenfolge.

Wenn nun der Einfluss des Ortho- und Parapunctes im Benzolmolecül den des Metapunctes überwiegt, wenn ferner, wie oben durch vergleichende Affinitätsbestimmungen nachgewiesen wurde, die Wirkung eines Substituenten vom Orthopuncte grösser als vom Parapuncte ist, so muss man unter der Annahme, dass diese Differenzen am besten durch die verschiedenen Abstände der drei Puncte vom orientirenden I zu erklären sind, die Beziehungen aufstellen:

$$(I, m) > (I, p) \text{ und}$$
$$(I, p) > (I, o).$$

Hierdurch verliert die vielfach auftretende Annahme, dass der Parapunct als der entfernteste zu betrachten sei, an Wahrscheinlichkeit.

Aehnliche Studien hat Ostwald [2]) in der Fettreihe, wo einfachere Bindungsverhältnisse existiren, angestellt; so fand dieser Forscher, dass durch die Einführung der Hydroxylgruppe für Wasserstoff in eine organische Säure die Affinitätsgrösse der letzteren zunimmt, z. B. besitzt Glycolsäure eine höhere als Essigsäure. Ganz ebenso verhält sich die Sache bei der Einführung der Hydroxylgruppe in die Propionsäure, jedoch ergiebt sich in diesem Falle die interessante Thatsache, dass α-Oxypropionsäure eine wesentlich höhere Affinitätsconstante aufweist als die isomere β-Oxypropionsäure. Da nun die Constitution dieser Säuren über jeden Zweifel erhaben ist, so muss man mit Ostwald annehmen, dass die grössere Entfernung der Hydroxyl- von der

[1]) Knecht, diese Berichte XV, 302.

[2]) Journ. f. pr. Chem. 18, 323; 28, 449; 29, 385.

Carboxylgruppe in der β-Oxypropionsäure den Einfluss der ersteren auf die letztere, die chemische Influenz verringert und somit die Affinitätsconstante im Vergleich mit der isomeren Säure herabdrückte. Von demselben Autor sind noch einige ähnliche Fälle angeführt.

An der Hand dieser Analogiefälle mag es nun gestattet sein zu betrachten, welche den üblichen Benzolformeln das beste Bild für die angegebenen Beziehungen liefert; wir adoptiren dabei ausdrücklich die vielfach aufgestellte und von Ostwald wahrscheinlich gemachte Hypothese, dass die Entfernung von zwei Atomen oder zwei Gruppen in einem Molecül einer chemischen Verbindung mit der Anzahl der zwischen beiden Atomen oder Gruppen liegenden einfachen Bindungen wachse und abnehme.

Die Kekulé'sche Formel ergiebt im Widerspruche mit obigen Beobachtungen, dass der Parapunct der entfernteste ist.

Die Prismenformel trägt ebenfalls den oben aufgestellten Bedingungen nicht Rechnung, da in derselben die beiden Orthopuncte mit dem orientirenden durch zwei einfache Bindungen verknüpft, während die entfernteren Para- und Metapuncte direct mit dem Puncte I verbunden sind.

Das beste Bild für die angegebenen Beziehungen scheint die Diagonalformel zu liefern, insofern als die näheren Relationen zwischen dem orientirenden einerseits und den Ortho- und Parapuncten andererseits durch directe Bindungen dargestellt sind. Der Annahme dieses Formelbildes steht allerdings ein öfters geltend gemachtes Bedenken entgegen, es mehrt sich indessen in neuerer Zeit die Zahl der Fälle, zu deren Erklärung die Hypothese der Atomverkettung in ihrer jetzigen Gestalt nicht mehr ausreicht; sie bedarf vielleicht insofern einer Erweiterung, als man unter Umständen auch gewissen Erscheinungen, die man sich durch verschiedene Lagerung der Atome bewirkt denken könnte, Rechnung tragen muss.

Ich gedenke nicht näher auf die Gründe, die man für und wider die Diagonalformel geltend gemacht hat[1]), einzugehen, bin auch nicht der Ansicht, dass die Frage nach der Constitution des Benzols durch vorstehende Betrachtungen gelöst sei, vielleicht regen dieselben aber zu ähnlichen vergleichenden Affinitätsstudien an, von denen es scheint, dass sie bei der schwebenden Frage berücksichtigt werden müssen.

---

[1]) In neuerer Zeit: Claus, diese Berichte XV, 1405; Ladenburg, das. 1782; R. Meyer, das. 1823; Roser, das. 2348.

595. Eug. Lellmann und Rud. Grothmann: Ueber einige Derivate der Salicylsäure.

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

Bromnitrosalicylsäure, $C_6H_2\left\{\begin{array}{ll}COOH & (1)\\ OH & (2)\\ Br & (3)\\ NO_2 & (5)\end{array}\right.$.

Die Substitution von Brom für die Amidogruppe in der von Babcock[1]) dargestellten Nitroamidosalicylsäure ist eine wenig glattverlaufende Reaktion. Die Diazoverbindung liefert bei der Behandlung mit Bromwasserstoffsäure sehr schlechte Resultate, nicht viel besser kommt man fort, wenn ein Gemisch von Bromwasserstoffsäure und Eisessig verwendet wird; etwas bessere Ausbeute liefert folgendes Verfahren: Man übergiesst die Nitroamidosalicylsäure in kleinen Portionen mit dem Vierfachen der berechneten Menge Bromwasserstoffsäure, löst das entstandene Bromhydrat in viel Eisessig und lässt kurze Zeit die Blasen von N_2O_3 die Flüssigkeit passiren, sodann erwärmt man, bis kein Stickstoff mehr entweicht, verdünnt mit Wasser und bringt vorsichtig zur Trockne; der Rückstand wird mit wenig warmem Wasser behandelt, wobei die Bromnitrosalicylsäure in Lösung geht, während ein unten zu beschreibendes Dibromnitrophenol zurückbleibt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser gelingt die Reinigung der Säure ohne Schwierigkeit.

Herzog[2]) hat dieselbe Säure durch Bromirung von Nitrosalicylsäure (Schmp. 228°) im Rohre bei 130—140° dargestellt; bei Weitem zweckmässiger ist folgendes Verfahren: Man löst die Nitrosalicylsäure in der erforderlichen Menge heissen Eisessigs und setzt etwas mehr als die berechnete Quantität Brom hinzu; nach dem Erkalten vertreibt man das überschüssige Brom auf dem Wasserbade, versetzt mit Wasser und destillirt im Dampfstrome, um etwa gebildete Phenole zu entfernen. Hierauf wird das im Destillirgefässe zurückbleibende Oel öfters mit Wasser ausgekocht, wodurch die Bromnitrosalicylsäure in Lösung geht; der unlösliche Rückstand besteht aus derselben Verbindung, die bei der Darstellung der Säure auf dem Diazowege erhalten wird; die Ausbeute an Bromnitrosalicylsäure ist befriedigend. Die auf die eine oder andere Weise bereitete Säure ist leicht löslich in heissem, schwerer in kaltem Wasser, krystallisirt aus verdünnten Lösungen in farblosen Nädelchen, aus concentrirten in

[1]) Diese Berichte XII, 1345; Dissertation Göttingen 1879.

[2]) Dissertation Göttingen 1879.

Warzen; sie löst sich sehr leicht in Alkohol und Aether und schmilzt bei 222°.

	Gefunden	Berechnet
C	31.82	32.07 pCt.
H	1.90	1.53 »
N	5.21	5.34 »

Halbbaryumbromnitrosalicylat,

$(C_6 H_2 Br N O_2 O H C O O)_2 Ba + 4 H_2 O$

wird erhalten aus Baryumcarbonat und der Säure und bildet lange gelbe Nadeln.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	9.69	9.85 pCt.

Die Baryumbestimmung des wasserfreien Salzes ergab:

	Gefunden	Berechnet
Ba	20.72	20.79 pCt.

Halbcalciumbromnitrosalicylat,

$(C_6 H_2 Br N O_2 O H C O O)_2 Ca + 6 H_2 O$

krystallisirt in gelben Säulen.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	16.00	16.12 pCt.

	Gefunden im entwässerten Salze	Berechnet
Ca	7.03	7.12 pCt.

Bromamidosalicylsäure, $C_6 H_2 \left\{ \begin{array}{ll} COOH & (1) \\ OH & (2) \\ Br & (3) \\ NH_2 & (5) \end{array} \right.$.

Die eben beschriebene Säure liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure eine Bromamidosalicylsäure, deren Chlorhydrat man beim Eindampfen der entzinnten Lösung in farblosen Nadeln erhält. Aus diesem Salze lässt sich die Säure nicht frei machen, da sie schnell zu unansehnlichen Massen verharzt. Die salzsaure Amidosäure löst sich leicht in Wasser und Alkohol, fast gar nicht in Aether.

	Gefunden	Berechnet
C	30.93	31.25 pCt.
H	3.62	2.61 »
N	5.38	5.22 »

Die Darstellung eines Platinchloriddoppelsalzes gelang nicht.

Bromsalicylsäure, $C_6 H_3 \left\{ \begin{array}{ll} COOH & (1) \\ OH & (2) \\ Br & (3) \end{array} \right.$.

Die salzsaure Bromamidosalicylsäure liefert in concentrirter wässriger Lösung mit Natriumnitrit einen Diazokörper, der sich in

gelbbraunen glänzenden Blättchen abscheidet; man filtrirt sofort ab und trocknet zwischen Fliesspapier. Die Diazoverbindung verpufft beim Erhitzen und nimmt beim Liegen an der Luft eine dunkelbraune Farbe an; die Substanz wurde nicht näher untersucht, sondern gleich durch anhaltendes Kochen mit absolutem Alkohol zerlegt. Die Umsetzung ist beendet, sobald der Diazokörper vollständig in Lösung gegangen ist, man destillirt sodann den Alkohol ab, fügt Wasser zum Rückstande und leitet, um einige Beimengungen, die in Bromphenolen zu bestehen scheinen, zu entfernen, Wasserdampf ein. Da aus dem Diazoamidokörper neben zu erwartender Bromsalicylsäure auch Bromamidosalicylsäure entstehen musste, so konnte es nicht befremden, dass eine harzige Masse resultirte, der jedoch durch wiederholtes Auskochen mit Wasser nicht unbeträchtliche Mengen Bromsalicylsäure entzogen werden konnten. Diese Säure liess sich durch Zerlegung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff leicht in ganz reinem Zustande erhalten; sie bildet Nadeln, die in kaltem Wasser ziemlich schwer, leichter in heissem, sehr leicht in Alkohol löslich sind. Der Schmelzpunkt wurde bei 184° beobachtet.

	Gefunden	Berechnet
C	38.85	38.71 pCt.
H	3.06	2.30 »
Br	36.89	36.87 »

Hübner und Heinzerling [1]) erhielten aus der Bromamidobenzoësäure $C_6H_3\overset{I.}{C}OOH\overset{II.}{N}H_2\overset{III.}{Br}$ durch Diazotiren eine Bromsalicylsäure, die mit der von uns dargestellten identisch sein müsste, eigenthümlicher Weise differiren die Schmelzpunkte bedeutend; Hübner und Heinzerling fanden den Schmelzpunkt 219—220° und erhielten ein Bleisalz, durch Fällung des Ammonsalzes mit Bleiacetat, von der Formel $(C_6H_3BrOHCOO)_2Pb$, während das Baryumsalz der von uns dargestellten Säure mit Bleiacetat ein Salz

$$C_6H_3Br\begin{matrix}COO\\O\end{matrix}\!>Pb$$

lieferte.

Um die Constitution unserer Bromsalicylsäure festzustellen, haben wir dieselbe mit Wasser 5—6 Stunden lang auf 180° erhitzt; es tritt Kohlensäure aus und man erhält *o*-Bromphenol, welches durch Destillation mit Wasserdampf leicht gereinigt werden kann. Da die Menge zu einer Siedepunktbestimmung nicht ausreichte, so wurde das Bromphenol, in Eisessig gelöst, mit einem Gemisch von gleichen Theilen rauchender Salpetersäure und Eisessig unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung nitrirt, und das resultirende Bromdinitrophenol

[1]) Zeitschrift für Chemie 1871, 709.

durch seinen Schmelzpunkt 119° mit dem von Körner[1]) erhaltenen identificirt.

	Gefunden	Berechnet
N	10.92	1065 pCt.

Halbbaryumbromsalicylat, $(C_6H_3BrOHCOO)_2Ba + 3H_2O$, aus Baryumcarbonat und der Säure dargestellt, bildet schwach röthlich gefärbte Prismen.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	8.69	8.67 pCt.

	Gefunden im entwässerten Salze	Berechnet
Ba	23.64	24.08 pCt.

Halbcalciumbromsalycilat, $(C_6H_3BrOHCOO)_2Ca + 12\,H_2O$, erhältlich aus der Säure und Calciumcarbonat; das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser und krystallisirt in Warzen, deren Krystallwassergehalt jedoch wegen der leichten Zersetzlichkeit nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte.

Das lufttrockene Salz ergab:

	Berechnet	Gefunden
Ca	5.65	5.81 pCt.

Bleibromsalicylat, $C_6H_3Br\begin{cases} COO \\ O \end{cases}Pb$.

Versetzt man die wässrige Lösung des Baryumsalzes mit Bleiacetat, so fällt neutrales Bleibromsalicylat als schwach gelblich gefärbter Niederschlag aus.

	Berechnet	Gefunden
Pb	49.16	49.05 pCt.

Dibromsalicylsäure, $C_6H_2\left\{\begin{array}{ll} COOH & (1) \\ OH & (2) \\ Br & (3) \\ Br & (5) \end{array}\right.$.

Der oben erwähnte Diazokörper wurde mit wenig concentrirter Bromwasserstoffsäure so lange gelinde erwärmt, bis kein Stickstoff mehr entwich, und das Produkt zur Reinigung mit Wasserdämpfen behandelt; hierbei gingen nicht unbeträchtliche Mengen von Substanzen über, aus denen nichts Charakterisirtes gewonnen werden konnte.

[1]) Jahresbericht für Chem. 1875, 335.

Man filtrirte sodann heiss von einem theerigen Rückstande ab und erhielt beim Erkalten des Filtrats eine Abscheidung einer geringen Menge sehr unreiner Dibromsalicylsäure. Zum Zwecke der Reinigung wurde das Baryumsalz dargestellt, die Lösung desselben eingetrocknet und dem Rückstande das Salz mit Alkohol entzogen; man dampfte hierauf wieder zur Trockne, löste den Rückstand in Wasser und schlug mit Bleiacetat das Bleisalz nieder, letzteres wurde zur Reinigung mit Alkohol ausgekocht und dann mit Schwefelwasserstoff zerlegt; auf diesem umständlichen Wege gelangte man zu einer reinen Säure vom Schmelzpunkte 223°.

Viel leichter lässt sich dieselbe Säure durch Bromiren von Salicylsäure gewinnen; zu diesem Zwecke lässt man zu einer dünnen Lösung von Salicylsäure in Eisessig, die durch kaltes Wasser gekühlt wird, nach und nach ein Viertel mehr als die zur Bildung von Dibromsalicylsäure erforderliche Menge Brom hinzutropfen; vortheilhaft ist es, auch das Brom mit einem gleichen Volumen Eisessig zu verdünnen. Nachdem das Gemisch einige Stunden sich selbst überlassen ist, fällt man mit Wasser und wäscht das abgeschiedene Produkt, dessen Schmelzpunkt zwischen 190—200° liegt, nach. Zur Entfernung von etwa vorhandenen flüchtigen Substanzen wurde längere Zeit mit Wasser gekocht, die Flüssigkeit hierauf vom Rückstande abgegossen und die zurückgebliebene Säure in das Barytsalz übergeführt; aus letzterem regenerirte man die Säure als eine in langen, farblosen Nadeln krystallisirende, bei 223° schmelzende Substanz, die sich schwer in kochendem, fast gar nicht in kaltem Wasser löst.

	Gefunden	Berechnet
Br	54.38	54.05 pCt.

Halbbaryumdibromsalicylat, $(C_6H_2Br_2OHCOO)_2Ba + 4H_2O$, krystallisirt in langen, farblosen Nadeln.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	9.23	9.01 pCt.

	Gefunden im entwässerten Salze	Berechnet
Ba	18.80	18.85 pCt.

Bleidibromsalicylat, $C_6H_2Br_2\begin{matrix}COO\\ \diagdown\ \diagup\\ O\end{matrix}>Pb$,

wird als weisser, in Wasser unlöslicher Niederschlag beim Fällen des Baryumsalzes mit Bleiacetat erhalten.

	Gefunden	Berechnet
Pb	42.27	41.31 pCt.

Bromnitrosalicylsäure, $C_6H_2 \begin{cases} COOH & (1) \\ OH & (2) \\ NO_2 & (3) \\ Br & (5) \end{cases}$.

Monobromsalicylsäure vom Schmp. 165°, die wir nach Hübner und Heinzerling[1]) durch Bromirung von Salicylsäure dargestellt hatten, wurde in folgender Weise in Bromnitrosalicylsäure übergeführt: man löste 5 g Bromsalicylsäure in 30 g Eisessig und goss diese Lösung in 25 g rauchender Salpetersäure, die mit einem gleichen Volumen Eisessig verdünnt und auf 0° abgekühlt war; das Säuregemisch blieb dann zwei Stunden stehen und wurde hierauf mit dem 5fachen Volumen kalten Wassers versetzt, es schieden sich sogleich hellgelbe Flocken aus, die abfiltrirt und mit wenig Wasser gewaschen wurden. Das Produkt behandelten wir längere Zeit mit Wasserdampf, um etwa entstandene Phenolderivate zu entfernen; im Kühlrohr sammelte sich in der That eine kleine Menge einer gelben Substanz an, aus welcher jedoch keine charakterisirte Verbindung gewonnen werden konnte. Aus dem Destillationsrückstande schied sich beim Erkalten eine ansehnliche Quantität der Bromnitrosalicylsäure in gelben Nadeln aus, die bei 174° schmolzen und fast ganz rein waren, denn nach wiederholtem Umkrystallisiren stieg der Schmelzpunkt nur auf 175°. Die neue Säure ist leicht löslich in heissem, schwerer in kaltem Wasser und krystallisirt daraus in gelblichen, zu Gruppen vereinigten, kurzen Nadeln, die ein Molekül Krystallwasser enthalten; letzteres entweicht nicht beim Liegen an der Luft, wohl aber langsam über Schwefelsäure, schnell bei 100—110°. Die Säure bildet vorwiegend neutrale Salze, die meist anhydritisch sind und durch verdünnte Essigsäure in die sauren übergeführt werden können.

Halbbaryumbromnitrosalicylat, $(C_6H_2BrNO_2OHCOO)_2Ba$.

Dieses Salz entsteht, wenn man die wässrige Lösung der Säure mit Barytwasser versetzt; letzteres fügt man so lange hinzu, als der anfangs entstehende dunkelrothe Niederschlag von neutralem Salze noch gelöst wird; einen etwa hinzugegebenen Ueberschuss kann man durch Erhitzen mit etwas Essigsäure fortnehmen. Das Salz krystallisirt in röthlich gelben, verwachsenen Nadeln.

	Gefunden	Berechnet
Ba	20.62	20.79 pCt.

Halbcalciumbromnitrosalicylat,
$(C_6H_2BrNO_2OHCOO)_2Ca + xH_2O$,

wurde erhalten aus der Säure und Calciumcarbonat; das Filtrat erhitzt man auch in diesem Falle mit etwas Essigsäure. Das Salz ist sehr

[1]) l. c.

leicht löslich in Wasser und scheidet sich flockig aus seiner Lösung ab. Der Krystallwassergehalt scheint ein hoher zu sein, lässt sich jedoch wegen der aufserordentlich grossen Verwitterbarkeit des Salzes nicht bestimmen.

Im entwässerten Salze fanden sich:

	Gefunden	Berechnet
Ca	7.09	7.12 pCt.

Halbbleibromnitrosalicylat, $(C_6H_2BrNO_2OHCOO)_2Pb$.

Versetzt man eine wässrige Lösung der Säure mit Bleiacetatlösung, so fällt neutrales Bleisalz als gelber Niederschlag aus; durch Auflösen desselben in warmer verdünnter Essigsäure erhält man beim Erkalten das saure Salz in gelben, unter sich verwachsenen Nadeln.

	Gefunden	Berechnet
Pb	28.13	28.39 pCt.

Baryumbromnitrosalicylat, $C_6H_2BrNO_2 <^{COO}_{O\ldots} > Ba + 2H_2O$, bildet sich in der oben angegebenen Weise; man filtrirt ab, löst in heissem Wasser und erhält nach dem Concentriren der Lösung das Salz in purpurrothen, harten Krusten.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet
H_2O	9.17	8.47	8.31 pCt.

Im entwässerten Salze:

	Gefunden	Berechnet
Ba	34.54	34.51 pCt.

Bleibromnitrosalicylat, $C_6H_2BrNO_2 <^{COO}_{O\ldots} > Pb$, in Wasser kaum löslicher Niederschlag.

	Gefunden	Berechnet
Pb	44.23	44.32 pCt.

Um die Constitution dieser Säure festzustellen, verfuhr man folgendermaassen: einige Gramme der Verbindung wurden mit Wasser 5—6 Stunden lang im Rohr auf 210° erhitzt und das Produkt sodann mit Wasserdampf destillirt, im Kühlrohr setzte sich bald eine schwefelgelbe krystallinische Verbindung ab, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol als das Bromnitrophenol $C_6H_3\overset{I.}{O}H\overset{II.}{N}O_2\overset{IV.}{Br}$ vom Schmelzpunkte 88° erkannt wurde. Demnach kommt der Bromnitrosalicylsäure die angegebene Constitution zu.

Dibromnitrophenol, $C_6H_2\left\{\begin{matrix}OH & (1)\\ Br & (2)\\ NO_2 & (4)\\ Br & (6)\end{matrix}\right.$.

Das oben erwähnte, bei beiden Bereitungsweisen der Bromnitrosalicylsäure auftretende Nebenprodukt ist ein Dibromnitrophenol, dem man unter der Annahme, dass die Carboxylgruppe durch Brom verdrängt wurde, die angegebene Formel zuschreiben darf. Ist die Verbindung durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, so schmilzt sie bei 142°, sie ist schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, aus dem sie in feinen Nadeln anschiesst.

	Gefunden	Berechnet
C	24.19	24.24 pCt.
H	1.40	1.01 »

Baryumdibromnitrophenolat, $(C_6H_2Br_2NO_2O)_2Ba + 10H_2O$, erhalten aus dem Phenol und Baryumcarbonat, bildet grüne Nadeln. Concentrirte Lösungen des Salzes zeigen eine braune, verdünnte eine grüne Farbe.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	19.51	19.80 pCt.

Im entwässerten Salze, welches braun erscheint, fanden sich 18.58 pCt. Ba, während die Theorie 18.79 pCt. verlangt.

Dibromamidophenol, $C_6H_2OHBr_2NH_2$.

Das Dibromnitrophenol lässt sich mit Zinn und Salzsäure nur schwierig amidiren, daher verwendet man bequemer Zinn und Eisessig als Agentien. Nach der Entfernung des Zinns durch Schwefelwasserstoff krystallisirt das Dibromamidophenol in schwach röthlich gefärbten Nadeln aus, die gereinigt bei 190° schmelzen und sich, über den Schmelzpunkt hinaus erhitzt, zersetzen. Die Verbindung ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, noch leichter in Alkohol und liefert keine Salze.

	Gefunden	Berechnet
N	5.25	5.24 pCt.
Br	59.78	59.93 »

Die Constitution ergiebt sich aus dem Gesagten.

Die im Vorstehenden beschriebenen Versuche wurden vor ca. vier Jahren im Universitätslaboratorium zu Göttingen ausgeführt.

586. Gerhard Krüss: Ueber den Einfluss der Temperatur auf spektralanalytische Beobachtungen und Messungen.

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

(Eingegangen am 25. November.)

Untersuchungen, welche ich zur Erforschung des Einflusses der Temperatur auf spektralanalytische Beobachtungen und Messungen ausführte, ergaben, dass dieser Einfluss der Temperatur nicht unterschätzt und vernachlässigt werden darf, und dass er von jedem Chemiker zu berücksichtigen ist, welcher richtig spektralanalytisch beobachten will.

Je mehr die Spektralanalyse als eine gute analytische Methode in Anwendung kam, um so grösser wurde die Anzahl der in jedem Jahre zu den schon bekannten Thatsachen hinzukommenden neuen Beobachtungen und Daten. In gleichem Maasse vermehrte sich das Bedürfniss einer möglichst genauen Ortsbestimmung im Spektrum. Es zeigte sich desshalb für chemische Untersuchungen, bei welchen man auf die Resultate spektroskopischer Beobachtungen als auf sichere Resultate rechnen wollte, die einfache Messvorrichtung mittelst reflektirter Skala nach R. Bunsen nicht mehr als eine ausreichende. Dieselbe wird jetzt meistens durch Messvorrichtungen ergänzt, wie deren von C. H. Wolff[1]), dem Verfasser[2]) und Anderen Erwähnung gethan wurde[3]). Sie gestatten für Ortsbestimmungen im Spektrum im Durchschnitt eine Genauigkeit, vermittelst welcher noch Abstände gemessen werden können, die Lichtarten von circa 0.000000000015 mm Differenz der Wellenlänge entsprechen.

Die Genauigkeit, welche nach diesen Methoden scheinbar erreicht werden kann, ist wohl selten erreicht worden, denn bei spektroskopischen Messungen wurde die Temperatur, welche während der Beobachtung herrschte, bisher nicht berücksichtigt, wie ich bei eingehenderem Studium aus der Fachliteratur ersah[4]).

Dieser Einfluss der Temperatur fiel mir schon vor längerer Zeit auf, als ich an zwei der Temperatur nach sehr verschiedenen Tagen die Constanten meines Spektralapparates bestimmen, d. h. die Ablesungen am Apparat in Skalen- beziehungsweise Mikrometer-Theilen

---

[1]) Correspondenzblatt d. Vereins anal. Chemiker 1880, 56.

[2]) Diese Berichte XVI, 2053.

[3]) Dieselben sind Vereinfachungen complicirterer Messmethoden, wie solche schon zu astronomischen und anderen Zwecken in Gebrauch waren.

[4]) Siehe Publikationen über spektroskopische Messungen, sowie die betreffenden Abschnitte in ausführlicheren Lehrbüchern der Spektralanalyse: H. Schellen I, 214—220; H. Kayser, 60—61; H. W. Vogel, 68—70.

ein für alle Male auf Wellenlängen reduziren wollte [1]). Bevor ich jedoch auf diese Veränderungen des Apparates durch Temperaturunterschiede eingehe, möchte ich daran erinnern, dass nach den Untersuchungen von Newton, Dale, Gladstone, Jamin, Schrauff, Landolt und Anderen in allen Flüssigkeiten — mit Ausnahme des Wassers bei 0° bis 4° — das Brechungsvermögen mit Zunahme der Dichtigkeit, beziehungsweise Abnahme der Temperatur, wächst. Dass verschiedene feste Körper, wie Arragonit und Quarz, demselben Gesetze folgen, zeigte Rudberg, zugleich jedoch, dass es auch Ausnahmen von diesem Gesetze giebt. Zu Letzteren gehört das Glas, wie dieses vor Rudberg schon Arago und Neumann erkannt hatten, welche nachwiesen, dass das Brechungsvermögen des Glases mit Zunahme der Temperatur wächst [2]).

Um nun zu entscheiden, ob diese Ab- und Zunahme des Brechungsvermögens der Prismen bei Veränderungen der Temperatur, verbunden mit den durch Temperaturdifferenzen hervorgerufenen Veränderungen der sonstigen Theile eines Spektralapparates von sicher erkennbarem, und zu berücksichtigendem Einflusse auf spektralanalytische Messungen sind, wurden die folgenden Versuche angestellt.

Die Messvorrichtung, deren ich mich hierbei zu Ortsbestimmungen im Spektrum bediente, bestand aus einem Fadenkreuz, welches auf einer in einem Okularschieber befindlichen Glasplatte eingeritzt war. Dasselbe konnte einerseits durch eine Mikrometerschraube, welche mit Messtrommel und Index für ganze Umdrehungen versehen war, für sich, andererseits zugleich mit dem Beobachtungsfernrohr durch Mikrometerbewegung mit einer grossen Messtrommel und Index für ganze Umgänge bewegt werden. Da das Verhältniss der Wirkungen beider Mikrometerschrauben bekannt war, so konnten die Messungen mittelst der einen Bewegung durch die andere controllirt werden. Die Einrichtung des Apparates gestattete es ferner, das in demselben befindliche 60° Glasprisma durch andere Prismen zu ersetzen.

Der Apparat wurde in ein und derselben, für den Beobachter passenden Einstellung bis zur Beendigung der Versuche belassen und

---

[1]) Bei Ausführung früherer spektralanalytischer Arbeiten (Diese Berichte XV, 1243, XVI, 2051), controllirte ich desshalb, um möglichst alle Fehler auszuschliessen, die Constanten meines Apparates immer kurz vor Ausführung der Versuche.

[2]) Da dieses durch die neueren Untersuchungen von C. S. Hastings (Amer. Journ. of Science XV, 269) vollkommen bestätigt wurde, so sind auch die Schlüsse, welche H. Blaserna (Bibl. univ. Aout 1871) aus seiner vermeintlichen Erkenntniss, dass »die Ablenkung des Lichtes im Glase mit sinkender Temperatur zunimmt«, zog, nicht richtig.

jede Erschütterung, sowie überflüssige Berührung desselben vermieden. Das Zimmer, in welchem sich der Apparat befand, wurde auf verschiedene Temperaturen erwärmt und auf einer bestimmten Temperatur immer mehrere Stunden möglichst constant erhalten, was so weit gelang, dass keine grösseren Schwankungen, als solche von 0.4° vorkamen. Der Apparat bedurfte, um bei Unterschieden von 15° C. die neue Temperatur vollständig angenommen zu haben, 1 bis 1½ Stunden, weshalb die Messungen auch immer erst ca. 2 Stunden, nachdem der Apparat sich in Luft von anderer Temperatur befand, begonnen wurden. Ob die Temperatur eines Apparates constant war, oder sich noch veränderte, wurde auf die Weise festgestellt, dass die Lage irgend einer Linie des Sonnenspektrums durch das Fadenkreuz fixirt, hierauf die Stellung des Letzteren unverändert belassen und in Zeitintervallen von ca. einer halben Stunde beobachtet wurde, ob sich die Lage jener Linie noch verändert hatte oder nicht, welch' Ersteres durch Temperaturveränderungen, wie aus den unten mitgetheilten Tabellen ersichtlich ist, bewirkt wird.

Um den Einfluss der Temperatur auf diese Messungen zu zeigen, genügt es, die relativen Lagen von vier bis fünf Hauptlinien des Sonnenspektrums, in den am Apparat beobachteten Zahlen der Messtrommel ausgedrückt, anzuführen.

A. Spektralapparat mit einem Glasprisma von 60°.

I. Temperatur = 15°.

	C	$\frac{D_1 + D_2}{2}$ [1]	E	b	F
I.	2561.5	2723.2	2942.3	2980.0	3140.1
II.	2561.4	2723.7	2942.9	2979.3	3140.0
III.	2561.0	2723.1	2942.1	2979.2	3141.4
IV.	2561.3	2722.9	2943.2	2979.1	3141.2
Mittel	2561.3	2723.2	2942.6	2979.4	3140.7

[1] $\frac{D_1 + D_2}{2}$ wurde bestimmt, indem das Fadenkreuz auf die Mitte zwischen D_1 und D_2 eingestellt wurde.

II. Temperatur = 30°.

	C	$\frac{D_1 + D_2}{2}$	E	b	F
I.	2565.5	2727.9	2948.7	2983.8	3145.9
II.	2565.9	2727.2	2948.9	2983.6	3147.0
III.	2566.0	2728.1	2947.9	2984.2	3145.9
IV.	2565.9	2728.1	2948.4	2984.0	3146.4
Mittel	2565.8	2727.8	2948.5	2983.9	3146.3

B. Spektralapparat mit einem Quarzprisma von 60°.

I. Temperatur = 18°.

	$\frac{D_1 + D_2}{2}$	E	b	F
I.	313.9	398.0	413.9	469.6
II.	313.1	397.2	414.6	469.9
III.	313.9	368.0	414.6	470.5
IV.	313.0	396.8	414.0	470.0
Mittel	313.5	397.5	414.3	470.0

II. Temperatur = 29°.

	$\frac{D_1 + D_2}{2}$	E	b	F
I.	311.8	396.5	411.5	468.0
II.	311.0	396.0	411.9	467.6
III.	311.9	396.7	411.5	468.1
IV.	312.1	396.9	411.0	468.8
Mittel	311.7	396.5	411.5	468.1

C. Spektralapparat mit dreifachem Rutherfordprisma.

I. Temperatur = 14°.

	C	$\frac{D_1 + D_2}{2}$	E	b
I.	1172.0	1436.3	1804.5	1866.9
II.	1172.4	1436.0	1805.1	1866.5
III.	1172.0	1435.9	1804.9	1866.3
IV.	1173.0	1436.7	1805.2	1865.9
Mittel	1172.4	1436.2	1804.9	1866.4

II. Temperatur = 16°.

	C	$\frac{D_1 + D_2}{2}$	E	b	F
I.	1173.5	1437.8	1806.8	1867.8	2150.5
II.	1173.2	1437.0	1805.9	1867.6	2150.4
III.	1172.7	1436.8	1806.4	1868.1	2151.4
IV.	1173.0	1437.0	1806.8	1867.2	2151.3
Mittel	1173.1	1437.2	1806.5	1867.7	2150.9

III. Temperatur = 20°.

	C	$\frac{D_1 + D_2}{2}$	E	b	F
I.	1174.2	1438.0	1807.5	1868.0	2153.1
II.	1174.0	1439.0	1807.0	1869.0	2152.4
III.	1174.3	1438.5	1807.0	1868.1	2152.5
IV.	1174.9	1438.0	1807.8	1869.0	2153.0
Mittel	1174.4	1438.4	1807.3	1868.5	2152.8

IV. Temperatur = 30°.

	C	$\frac{D_1 + D_2}{2}$	E	b	F
I.	1178.2	1442.1	1810.8	1872.2	2158.3
II.	1177.6	1441.9	1811.0	1872.2	2158.0
III.	1177.2	1442.0	1811.0	1872.2	2159.0
IV.	1177.9	1441.9	1811.2	1872.3	2159.2
Mittel	1177.7	1442.0	1811.0	1872.2	2158.6

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass die Verschiebung der Spektrallinien durch die Temperatur im Vergleich zu dem möglichen mittleren Fehler einer Beobachtung eine ziemlich grosse ist, denn es kann nach denselben eine Differenz von 25° C., wie sie in nicht ständig geheitzten Arbeitsräumen unter dem Einflusse der verschiedenen

Jahreszeiten nicht unmöglich ist[1]), die Lage der Linien um folgende Grössen[2]) verändern:

	C	$\frac{D_1+D_2}{2}$	E	b	F
60° Glasprisma . . .	+ 7.50[3])	+ 7.67	+ 9.83	+ 7.50	+ 9.33
60° Quarzprisma . .	—	— 4.10	— 2.27	— 6.36	— 4.32
Rutherfordprisma .	+ 8.28	+ 9.06	+ 9.53	+ 9.06	+ 13.75

Durch Temperaturerhöhungen werden also alle Absorptions- und Emissionserscheinungen bei Anwendung von Glasprismen gegen das violette, bei Anwendung von Quarzprismen gegen das rothe Ende des Spektrums verschoben, und zwar werden diese Verschiebungen im Allgemeinen um so grösser, in je brechbareren Regionen des Spektrums dieselben stattfinden[4]).

Bei den zu obigen Versuchen benutzten Glasprismen betragen diese Verschiebungen also zwischen C und F im Durchschnitt 9.151 Trommeltheile bei Veränderung der Temperatur um 25°.

Es geht ferner aus den oben angeführten 148 Beobachtungen hervor, dass der mittlere Fehler einer Beobachtung bei Ortsbestimmungen im Mittel ungefähr 0.31 Einheiten der Skala beträgt. Da nun eine Temperaturdifferenz von 1° eine Verschiebung aller Linien um ca. 0.366 Einheiten bewirkt, so kann man die Temperaturveränderung eines Spektralapparates um 1° mit Sicherheit beobachten, wenn man einige Ortsbestimmungen einer Linie ausführt[5]).

---

[1]) Ist im Sommer ein Apparat eine Zeit lang der direkten Bestrahlung durch die Sonne ausgesetzt, so sind die Temperaturdifferenzen noch viel grössere. Wenn man jedoch dazu gezwungen ist in der Sonne zu beobachten, so wird die Feststellung der Temperatur des Apparates schwierig und deshalb die Superstition von Spektren das beste Mittel für Ortsbestimmungen sein.

[2]) Diese Grössen sind ausgedrückt in Einheiten der auf der Messvorrichtung angebrachten Theilung.

[3]) Das Vorzeichen + bedeutet eine Verschiebung gegen Violett, — gegen Roth.

[4]) Die Unregelmässigkeiten in der Steigerung des Zuwachses an Brechbarkeit der Linien E und b sind wohl zum Theil charakteristische Eigenschaften obiger Glassorten, zum Theil können sie auch durch unregelmässige Ausdehnung der diesen Regionen des Spektrums entsprechenden Theile der Messvorrichtung hervorgerufen sein.

[5]) Führte ich ca. 6 Ortsbestimmungen einer Linie aus, so konnte ich in meinem Spektralapparat, dessen Constanten für die verschiedenen Temperaturen sicher festgestellt waren, noch Temperaturdifferenzen von 0.5° unterscheiden.

Um die Fehler, welche man durch Vernachlässigung der Temperatur bei spektralanalytischen Messungen begeht, an einem praktischen Beispiele zu zeigen, führe ich in der folgenden kleinen Tabelle unter λ die Grösse der Wellenlängen an, welche der betreffenden Stellung des Fadenkreuzes im Beobachtungsfernrohr (durch T Trommeltheile ausgedrückt) bei 5°, und unter λ_1 diejenige, welche derselben Stellung bei 30° entspricht.

Spektralapparat mit Rutherfordprisma.

T	λ (bei 5°)	λ_1 (bei 30°)
1169.4	656.8 [1]	658.9
1432.9	589.7	592.0
1801.5	527.4	529.0
1863.1	517.7	519.2
2144.8	486.5	488.0

Hieraus ersieht man, welche Irrungen durch Vernachlässigung der Temperatur bei Wellenlängenangaben hervorgerufen werden können, da, nach obigem Beispiel berechnet, eine Temperaturerhöhung von ca. 5° schon genügt um D_1 auf die Stelle von D_2 zu verlegen. Bei genauerer Beobachtung der Temperatur dagegen werden wohl manche Differenzen in den Angaben verschiedener Autoren mehr und mehr wegfallen. Im Besonderen sind die Resultate solcher Messungen mit Vorsicht aufzunehmen, welche Verschiebungen und Verzerrungen[2]) von Linien in den Spektren der Himmelskörper constatiren.[3])

Jedoch nicht nur die qualitative, sondern auch die quantitative Spektralanalyse wird aus der Berücksichtigung der Temperatur bei Beobachtungen den Nutzen ziehen, dass ihre Resultate um Vieles genauer werden. Dieses wird im Besonderen in solchen Fällen eintreten, in welchen man gezwungen ist, Theile des Spektrums zu benutzen,

---

[1]) Die Wellenlängen sind in Milliontel eines Millimeters ausgedrückt und unter Zugrundelegung der Angström'schen Zahlen berechnet.

[2]) Verzerrungen von Linien kann man auch durch schnelle Erwärmung eines Prismas in der Sonne hervorbringen.

[3]) Es sind deshalb vielleicht auch nicht alle Beobachtungen Lockyer's, auf welche er seine Theorien der Dissociation der Elemente gründet, ganz richtig. Ferner sind nur die Geschwindigkeiten von Gestirnen aus Verschiebungen von Linien nach dem Doppler'schen Prinzipe richtig berechnet, welche aus Beobachtungen mittelst Superstition von Spektren gefolgert wurden oder in Zukunft durch Beobachtung mittelst eines der Temperatur nach graduirten Apparates angestellt wurden.

deren benachbarte Regionen bedeutend grössere oder kleinere Absorptionsverhältnisse, als sie selbst, besitzen.

Um also wirklich *richtig beobachten und messen zu können*, ist es bei der Bestimmung der Constanten eines Apparates erforderlich, erstens wie bisher üblich[1]) die Skalentheile bei einer beliebigen Temperatur auf Wellenlängen zu reduciren, zweitens die Lagen einer grösseren Anzahl von Linien bei einer Temperaturdifferenz von mindestens 15° gemessen zu haben[2]), um dann nach den erhaltenen Resultaten die Correktionen für jede Temperatur anbringen zu können.[3])

---

587. Clemens Zimmermann: Zur Abhandlung von H. Fritz: »Ueber gegenseitige Beziehungen physikalischer Eigenschaften der Elemente.«

[Aus dem chem. Laborat. der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 25. November.)

H. Fritz veröffentlichte vor Kurzem unter obigem Titel in diesen Berichten (XVII, 2160) eine Abhandlung, in welcher er den Satz aufstellt, dass »das Produkt aus Atomwärme ($A \cdot s$) und relativer Wärme ($\Delta \cdot s$) der Elemente gleich ist der dritten Wurzel aus dem Produkte ihrer Schmelztemperatur (t) und specifischen Wärme (s)«. Sind also die übrigen Werthe bekannt, so lässt sich die specifische Wärme eines Grundstoffes mittelst der Formel $As \cdot \Delta s = \sqrt[3]{t \cdot s}$ berechnen. Die von Fritz für eine Reihe von Elementen berechnete specifische Wärme stimmt bis auf wenige Ausnahmen sehr gut mit der beobachteten überein; zu den Ausnahmen gehört scheinbar das Uran. Der Grund der Abweichung liegt bei diesem Metalle jedoch nur darin, dass Fritz durchgehends falsche Werthe annimmt. Die Zahl 0.0619, welche er als beobachtete specifische Wärme anführt, wurde bekanntlich von Regnault vor der Darstellung des metallischen Urans durch Péligot ermittelt (1839) und darf deshalb nur auf mehr oder weniger reines Urandioxyd bezogen werden.

Ich erlaube mir nun, zugleich auf Wunsch des Autors der in Rede stehenden Abhandlung, die richtigen Werthe, welche ich im

---

[1]) Siehe Vogel, Kayser, Schellen (l. c.)

[2]) Hierzu eignen sich am besten die Wintermonate.

[3]) Die Grösse der Correktionen wird für jeden Apparat individuell sein.

Laufe meiner früher veröffentlichten »Untersuchungen über das Uran«[1]) gefunden habe, mitzutheilen:

Atomgewicht (A)	circa 240 (O = 16),
specifisches Gewicht (Δ) . . .	18.7,
specifische Wärme (s)	0.02765,
Schmelztemperatur (t)	circa 1500°.

Berechnet man unter Zugrundelegung dieser Werthe nach der Fritz'schen Formel die specifische Wärme des Urans, so erhält man, in nahezu vollständiger Uebereinstimmung mit dem experimentell gefundenen Werthe,

$$s = 0.02779.$$

---

588. W. A. Shenstone: Beitrag zur Kenntniss des Brucins.

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

In diesen Berichten vom 27. October, Seite 2266 findet sich eine Mittheilung des Hrn. Hanssen, worin er die Wirkung der Salzsäure auf Brucin beschreibt, und zu der Ueberzeugung kommt, dass Brucin ein Monomethoxystrychnin ist, und sich die nähere Untersuchung der Einwirkung vorbehält. Hr. Hanssen scheint nicht zu wissen, das ich ihm hierin zuvorgekommen bin. In einem Aufsatze, der im Februar 1883 der London Chemical Society vorgelegt worden ist, habe ich durch Einwirkung von Salzsäure auf Brucin gezeigt, dass Brucin wahrscheinlich Dimethoxystrychnin, $C_{21}H_{20}(OCH_3)_2N_2O_2$, ist.

In dem Referate vom 9. April[2]) wurde mein Aufsatz erwähnt.

Ein Hinweis auf diesen Aufsatz wird genügen um zu zeigen, dass ich die Wirkung von Salzsäure einen Grad weiter führte als Hanssen, und dass ich daher nicht vollständig dieselben Resultate wie er erzielte. Meine Experimente gaben aber einen vollständigeren Bericht der Wirkung des Brucins als diejenigen des Hrn. Hanssen.

Ich möchte hinzufügen, dass ich diesen Gegenstand seit mehreren Monaten untersucht habe und noch jetzt untersuche.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 213, 285; 216, 1. Diese Berichte XIV, 440, 1984; XV, 847.

[2]) Diese Berichte XVI, 797.

589. L. Brieger: Ueber basische Produkte (Ptomaine) aus menschlichen Leichen.

[Aus dem Laboratorium der I. med. Universitätsklinik zu Berlin.]

(Eingegangen am 27. November.)

Nachdem der Nachweis geliefert worden ist[1]), dass Bacterien chemisch wohl charakterisirte basische Produkte, die grösstentheils giftig sind, aus thierischen Organbestandtheilen zu bilden vermögen, war es dringendes Postulat sowohl für die forensische Chemie, als auch für die Pathologie nach etwaigen derartigen Produkten auch bei menschlichen Leichen zu fahnden.

Ich verarbeitete zunächst menschliche Cadaver, die 24—48 Stunden in kühlen Kellerräumlichkeiten gelagert hatten und in Folge dessen noch sehr wenig von dem Verwesungsprocess alterirt worden waren. Nur die inneren Organe dieser Leichen, als wie: Lunge, Herz, Leber, Milz, Magen, Dünn- und Dickdarm, deren Inhalt vorher durch Wasser weggespült worden war, kamen zur Untersuchung.

Alle diese Organe wurden in einer Fleischhackemaschine sorgfältig zerkleinert, mit Wasser verrührt, und soviel verdünnte Salzsäure zugesetzt, dass die Gesammtmasse schwachsauer reagirte. Dieses Gemenge wurde dann bis nahezu zum Sieden erhitzt und heiss filtrirt. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade eingedampft, wobei man stets darauf achtete, dass die Reaktion eben sauer blieb. Der eingedickte Syrup wurde dann wiederholt mit Alkohol erschöpft. Diese alkoholische Lösung liess, mit alkoholischem Platinchlorid versetzt, einen reichlichen Niederschlag zu Boden fallen, welcher getrocknet und mit Wasser ausgezogen wurde. Der unlösliche Rückstand erwies sich grösstentheils als Kaliumplatinchlorid, während das leicht lösliche Platinsalz als die Platindoppelverbindung des Cholins (Trimethyloxäthylammoniumoxydhydrat) erkannt wurde. Da es aber äusserst schwierig war, dieses Platindoppelsalz von anhaftenden Beimengungen zu reinigen, so wurde dasselbe mit Schwefelwasserstoff zerlegt, eingedampft, wobei der Säureüberschuss durch Soda abgestumpft wurde, und der Rückstand mit absolutem Alkohol wiederholt aufgenommen. Der eingedampfte alkoholische Auszug wurde in Wasser gelöst und mit Goldchlorid versetzt, worauf sich die schwerlösliche Golddoppelverbindung krystallinisch ausschied. Dieselbe wiederholt aus heissem Wasser umkrystallisirt gab für das Cholingolddoppelsalz wohl übereinstimmende Zahlen.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_{14}NOClAuCl_3$
C	13.66	13.54 pCt.
H	3.34	3.16 »
N	3.18	3.16 »
Au	44.30	44.45 »

[1]) cf. Ueber Ptomaine, Berlin 1885, Verlag von August Hirschwald.

Die analytischen Daten wurden aus Präparaten, welche von verschiedenen Darstellungen herrührten, erhalten, da die Ausbeute an Cholin aus den Organen einer Leiche sehr gering war. Dass das von mir aus den Leichen dargestellte Cholin nicht etwa bei dem Eindampfen aus dem Lecithin abgespalten wurde, sondern in der That präformirt in den Leichen sich findet, geht daraus hervor, dass es mir nicht gelungen ist, aus einem so lecithinreichen Organe wie es das Gehirn ist bei längerem Erwärmen mit zweiprocentiger Salzsäure das Cholin daraus abzuspalten, während Neuridin dadurch erhalten werden konnte. Nur erst bei längerem Einwirken von concentrirter Salzsäure wurde Cholin daraus gewonnen. So weit ich sehe, scheint ausser dem Cholin im allerersten Stadium der Verwesung der Leichen kein anderes basisches Produkt vorzukommen.

Bei fortschreitender Fäulniss scheinen auch giftigere Produkte aufzutreten. So ging einmal bei der Verarbeitung von Leichentheilen, die ca. 4 Tage alt waren und faulig rochen, in den Alkohol eine Substanz über, die Kaninchen und Meerschweinchen in geringer Menge subcutan eingespritzt, exquisite muskarinähnliche Wirkung hervorrief. Die Analyse eines aus diesem giftigen Produkte dargestellten wasserfreien Platindoppelsalzes, welches äusserst schwerlöslich war, ergab 30.54 pCt. Platin, während das Platindoppelsalz des Muscarins wasserfrei 30.41 pCt. Platin verlangt. Ob hier in der That Muscarin vorliegt, und ob ausserdem noch andere giftige basische Produkte bei der Fäulniss innerer Theile von menschlichen Leichen sich bilden, werden im Gange befindliche Untersuchungen ergeben.

---

590. H. Klinger und R. Pitschki: Ueber den Siegburgit.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 27. November.)

Den Namen Siegburgit hat v. Lasaulx [1]) 1875 einem fossilen, von Ihm zuerst beschriebenen Harze gegeben, welches mit Sand zu nierenförmigen, knolligen Gebilden verbunden in dem Braunkohlensande vorkommt, der bei Troisdorf und Siegburg über Braunkohlenflötzen lagert. Die grauweissen, ziemlich festen Conkretionen waren durch ihre Brennbarkeit den Sandgrubenarbeitern schon seit Langem aufgefallen und da sie, angezündet, einen starken aromatischen Geruch entwickeln, fanden sie als »Mergelmännche« oder »brennbare Steine«

[1]) Neues Jahrbuch f. Miner. 1875, 128; Jahresber. für 1875, 1247.

nicht nur beim Kartoffelrösten und Kaffewärmen Verwendung; sie wanderten auch in die Weihrauchkessel der nahen Ortschaften.

Manche von diesen Knollen enthalten Harz und Sand in äusserst feiner Vertheilung, so dass ihre Bruchflächen dem unbewaffneten Auge ganz homogen erscheinen; in anderen findet sich das Harz in erbsengrossen braungelben Stücken abgelagert, deren Härte v. Lasaulx zu 2—2.5 bestimmte. Den Sandgehalt fand v. Lassaulx sehr wechselnd: zu 61.13 (I) und 45.72 (II) pCt.; auch die Zusammensetzung des Harzes ist nach ihm grossen Schwankungen unterworfen:

	I.	II.
C	85.139	81.37 pCt.
H	7.904	5.26 »
O	6.957	13.37 »

Aus dem grüngelben Destillate der Conkretionen schied sich keine Bernsteinsäure ab.

Im Laufe des vergangenen Sommers wurden wir zufällig auf diese »brennbaren Steine« aufmerksam gemacht und durch die gütige Vermittlung des Hrn. Klein, Pächters und Besitzers Siegburger Sandgruben, war es uns möglich, 7—8 kg davon zu sammeln.

Der durch v. Lasaulx gegebenen Beschreibung der physikalischen Eigenschaften haben wir nichts hinzuzufügen; den Sandgehalt fanden wir beträchtlich höher, offenbar weil wir Durchschnittsproben von 5 kg des feingepulverten Materials analysirten. Die Proben waren 24 Stunden über Schwefelsäure getrocknet worden.

	I.	II.
Asche	72.42	72.07 pCt.

Andeutungen über die Natur des Harzes erhielten wir sehr bald durch Untersuchung der Destillationsprodukte. Wir erhitzten circa 4 kg des gepulverten Materials in Portionen von 50—60 g in entsprechend grossen Fraktionskölbchen unter gewöhnlichem Druck; einige Versuche bei vermindertem Druck gaben nicht andere Resultate. Die Hitze wurde sehr allmählich bis zur Rothgluth gesteigert, so dass die Destillation von 50—60 g ungefähr 50 Minuten in Anspruch nahm. Anfangs geht eine hellgelbe, leicht bewegliche Flüssigkeit über, später eine dickflüssige dunkelgefärbte; die Masse im Kolben schmilzt zuerst, wird dann wieder fest und schliesslich bleibt eine grauschwarze, sandige Masse zurück. Aus 600 g Rohmaterial haben wir auf diese Weise 113 ccm einer leichten öligen und 10 ccm einer wässerigen, sauer reagirenden Flüssigkeit gewonnen.

Die vereinigten Destillate schüttelten wir wiederholt mit mässig concentrirter Sodalösung; durch Einleiten von Kohlensäure und Ausschütteln mit Aether entfernten wir aus der alkalischen Flüssigkeit noch eine geringe Menge harzig-öliger Substanz und erhielten dann

beim Ansäuern mit Schwefelsäure einen flockig-krystallinischen, gelblich-weissen Niederschlag von Zimmtsäure. Durch Ueberführen in das Natronsalz und Umkrystallisiren der wieder abgeschiedenen Säure aus verdünntem Alkohol gewannen wir glänzende, sehr schwach gelblichgefärbte Schuppen, die bei 131—132° schmolzen und durch Oxydationsmittel — verdünnte Salpetersäure, Bleisuperoxyd, Chromsäuregemisch — in Benzaldehyd resp. Benzoësäure übergeführt wurden. Die Analysen ihres Sibersalzes zeigten indessen, dass die Säure noch nicht ganz rein war.

	Gefunden			Berechnet
Ag	41.76	41.76	41.78	42.33 pCt.

Hartnäckig haften ihr Spuren einer öligen Substanz an; zur Reinigung wurde das Silbersalz durch heisse Salzsäure zersetzt; die so gewonnenen glänzend weissen Blättchen schmolzen bei 132° und die Analyse des aus ihnen dargestellten Silbersalzes lieferte folgendes Resultat:

	Gefunden	Berechnet
Ag	42.44	42.33 pCt.

Aus Alkohol krystallisirte die Säure in grossen Prismen, über deren Messung Hr. Dr. Hintze so freundlich war, uns Nachstehendes mitzutheilen:

»Die mir vorliegenden Krystalle von Zimmtsäure zeichnen sich durch ihre Grösse aus; Dimensionen bis zu 2 : 3 : 7 mm. Glatt und glänzend ist an den Krystallen aber nur die Symmetrie-Ebene $\infty P \infty$ (010), welcher eine vollkommene Spaltbarkeit entspricht. Die anderen Flächen $\infty P \infty$ (100) und $P \infty$ (011) sind matt und gerundet. Mit dem Reflexionsgoniometer konnte nur gemessen werden der Winkel (010) (011) = $\infty P \infty : P \infty$, welcher an verschiedenen Krystallen von 107° 36′ — 106° 25′ gefunden wurde. Dem entsprechen die von Schabus[1]) und G. Rose[2]) beobachteten Werthe von 107° 23′ und von 107°.«

Nachdem Zimmtsäure[3]) aufgefunden worden war, lag es nahe, in den öligen Destillaten nach Styrol zu suchen. In der That gaben schon die rohen Destillate mit Brom ein krystallisirtes Bromid und durch wiederholte Rektification gewannen wir eine bei 141—145° siedende Flüssigkeit, welche alle Eigenschaften des Styrols besass. Das aus ihr dargestellte Bromid schmolz bei 68—69° und war in Al-

[1]) Wiener akadem. Berichte, Juli 1850.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 31, 269.

[3]) Aus 600 g Knollen wurden 4.4 g Zimmtsäure gewonnen.

kohol und Aether leicht löslich; sein Bromgehalt entsprach dem von der Formel $C_6H_5 . C_2H_3Br_2$ verlangten:

	Berechnet	Gefunden
Br	60.61	60.58 pCt.

Aus 600 g der Conkretionen haben wir 25 g Styrol vom Siedepunkt 143—145° erhalten. Ein grosser Theil des Styrol polymerisirt sich überdies beim Destilliren, und vor allem bei der Rektifikation der Rohöle bleibt eine beträchtliche Menge schwarzer, glasig erstarrender Substanz zurück, die wahrscheinlich aus unreinem Metastyrol besteht.

Neben Styrol und Zimmtsäure bilden sich bei der Destillation des Siegburgits noch Verbindungen, die theils niedriger theils höher wie Styrol sieden. Unter den ersteren fanden wir Benzol und Toluol; das Benzol jedoch nur in so geringer Menge, dass wir es nur qualitativ, durch Ueberführen in Anilin, nachweisen konnten. Das aus dem Toluol dargestellte Toluidinchloroplatinat gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet
Pt	30.67	31.12	31.02 pCt.

Die zwischen 120—140° übergehenden Produkte und ebenso die von 150—360° siedenden Antheile haben wir noch nicht untersucht; unter den letztgenannten findet sich auch in sehr geringer Menge ein Anthracen-ähnlicher Körper (Schmelz. 208°).

Unsere Versuche aus den Conkretionen durch Lösungsmittel einen wohl charakterisirten Körper zu erhalten, haben bis jetzt zu endgültigen Resultaten noch nicht geführt. Wässrige Sodalösung nahm sehr wenig Zimmtsäure auf; Alkohol, Aether und Benzol entzogen dem fein gepulverten Rohmaterial (100 und 200 g) im Extraktionsapparat kleine Quantitäten harziger und amorpher Substanz, in der wir Styracin nicht nachweisen konnten; Chloroform entzog ein Harz, welches zu einer bröcklichen gelbgrauen Masse erstarrt; in dieser fanden wir 75.25 pCt. Kohlenstoff und 7.1 pCt. Wasserstoff. Die mit Chloroform oder Benzol behandelten Conkretionen quollen auf; die Hauptmenge des Sandes scheidet sich ab, überlagert von einer gallertartigen Masse, die beim Trocknen grau und schnöde wird. Vielleicht der Hauptmenge nach, Metastyrol; wenigstens erhielten wir durch Destillation aus ihr neben Zimmtsäure beträchtliche Mengen von Styrol.

Diese Resultate drängen die Vermuthung auf, dass in dem Siegburgit ein fossiler Storax vorliege und die Frage nach der Herkunft desselben würde leicht zu beantworten sein, da O. Weber 1857 bei Rott, Orsberg, Quegstein und Allroth, also in der Nähe von Siegburg

[1]) Palaeontogr. 1857, II, 120; vergl. v. Dechen, Erläuterungen II, 621.

und Troisdorf, Fragmente resp. Abdrücke von Liquidambar europaeum Bgt. gefunden hat[1]).

Der Siegburgit gewinnt dadurch und weil er eines der wenigen fossilen Harze ist, in denen man aromatische Verbindungen nachgewiesen hat, ein erhöhtes Interesse; Zimmtsäure und Styrol sind in ihm zum ersten Male »fossil« aufgefunden; auch als Quelle zur Darstellung des letzteren dürfte er Beachtung verdienen.

Seine Untersuchung wird im hiesigen Institute fortgesetzt.

---

591. Eduard Nordmann: Ueber das Aethenylamidoxim und Abkömmlinge desselben.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLXX.]

[Vorgetragen in der Sitzung vom 10. November vom Verfasser.]

Vor einiger Zeit hat Hr. F. Tiemann[1]) eine eigenthümliche Reaction kennen gelehrt, welche bei der Wechselwirkung zwischen Hydroxylamin und Nitrilen eintritt. Von demselben Autor ist die chemische Natur der als Amidoxime bezeichneten Verbindungen von gleichartiger Zusammensetzung, welche bei dieser Reaction entstehen, in einer mit P. Krüger[2]) gemeinschaftlich veröffentlichten Abhandlung weiter erörtert und darauf hingewiesen worden, dass ein Amidoxim schon früher mittelst derselben, damals allerdings nicht als allgemein auf Nitrile anwendbar erkannten, Reaction dargestellt worden ist, nämlich das Amidoxim von denkbar einfachster Zusammensetzung, das von dem kohlenstoffärmsten Nitril, der Blausäure, sich ableitende Methenylamidoxim, welches W. Lossen und P. Schifferdecker[3]) unter dem Namen Isuretin bereits vor einer Reihe von Jahren beschrieben haben. Hr. Prof. Tiemann hat mich veranlasst, die Hydroxylaminreaction auf das Acetonitril auszudehnen, und theile ich im Folgenden die Resultate mit, welche ich bei den nach der bezeichneten Richtung unternommenen Versuchen erhalten habe.

Aethenylamidoxim, $C_2H_6N_2O$.

Von dem Acetonitril ausgehend gelangt man mittelst der Hydroxylaminreaction zu dem Aethenylamidoxim, dem nächst höheren Ho-

---

[1]) Diese Berichte XVII, 126.

[2]) Ibid. XVII, 1685.

[3]) Liebig's Annalen CLXVI, 295.

mologen des Isuretins. Beide Verbindungen sind durch chemische Agentien äusserst leicht zersetzlich. Die Darstellung des Aethenylamidoxims gelingt daher nur bei Beobachtung bestimmter Vorsichtsmaassregeln. Meine in mannichfaltigster Weise abgeänderten Versuche haben ergeben, dass der nachstehend beschriebene Weg zum Ziele führt.

69.5 Theile salzsauren Hydroxylamins werden in einem geräumigen Kolben mit soviel siedendem Wasser übergossen, dass eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung des Salzes entsteht. Man trägt danach 41 Theile Acetonitril ein und versetzt mit absolutem Alkohol, bis die im Kolben vorhandene Flüssigkeit klar und homogen wird. Um das Hydroxylamin in Freiheit zu setzen, fügt man schliesslich unter Umschütteln und starker Abkühlung eine vorher durch Auflösen von 23 Theilen Natrium in absolutem Alkohol bereitete Auflösung von Natriumalkoholat vorsichtig in kleinen Portionen hinzu. Die über dem ausgeschiedenen Kochsalz stehende Flüssigkeit wird 60 — 80 Stunden bei einer Temperatur von 30 — 40° sich selbst überlassen, sodann vom Kochsalz abfiltrirt und im Vacuumapparat bei 20 — 40 mm Druck auf ein Viertel ihres ursprünglichen Volumes eingedampft. Man versetzt darauf mit einer dem angewandten Hydroxylamin genau äquivalenten Menge wässeriger Salzsäure und fährt mit dem Eindampfen im luftverdünnten Raume unter den angegebenen Bedingungen fort, bis Krystallisation erfolgt. Ueberschüssige Salzsäure ist zu vermeiden, da das Reactionsproduct dadurch zerlegt wird. Selbst bei vorsichtigstem Manipuliren tritt immer eine theilweise Zersetzung ein, in Folge deren Essigäther und Salmiak sich bilden. Der Essigäther destillirt in die Vorlage, während der Salmiak sich dem entstandenen salzsauren Aethenylamidoxim beimischt. Um beide Verbindungen von einander zu trennen, zieht man den Verdampfungsrückstand mit möglichst wenig lauwarmem, absolutem Alkohol aus, filtrirt die Lösung vom Salmiak ab und fällt sie mit wasserfreiem Aether. Das durch wiederholtes Auflösen in absolutem Alkohol und Ausfällen mit Aether gereinigte salzsaure Aethenylamidoxim bildet weisse, glänzende, ziemlich hygroskopische Schuppen, welche im reinen Zustande sehr beständig sind und constant bei 140° schmelzen. — Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	II.	III.	IV.
C_2	24	21.72	21.58	21.47	—	—
H_7	7	6.33	6.81	6.59	—	—
N_2	28	25.34	—	—	25.64	—
O	16	14.48	—	—	—	—
Cl	35.5	32.13	—	—	—	32.19
	110.5	100.00				

Das salzsaure Aethenylamidoxim ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich dagegen in Aether, Chloroform, Benzol und Ligroïn.

Man erhält von dieser Verbindung auf dem beschriebenen Wege 20—25 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Noch weit leichter zersetzlich als das beschriebene salzsaure Salz ist das freie Aethenylamidoxim. Dasselbe zerfällt schon bei dem Erwärmen mit Wasser in Hydroxylamin und Acetamid. Die Abscheidung der freien Base bietet daher gewisse Schwierigkeiten dar. Sie gelingt nach meinen Erfahrungen am besten auf folgende Weise:

Eine Auflösung des salzsauren Aethenylamidoxims in absolutem Alkohol wird allmählich und unter bestmöglicher Abkühlung mit der äquivalenten Menge stark mit Alkohol verdünnten Natriumalkoholats neutralisirt. Eine theilweise Zersetzung des in Freiheit gesetzten Aethenylamidoxims ist dabei nicht zu vermeiden. Diese Zersetzung giebt sich durch graue, blaue bis violette Färbung der Lösung, sowie den hervortretenden Geruch nach Acetamid und Ammoniak zu erkennen. Je weniger die Flüssigkeit sich färbt, desto bessere Ausbeuten werden erhalten. Um das Kochsalz und etwa gebildeten Salmiak abzuscheiden, versetzt man die Lösung mit einem Viertel ihres Volumes an Aether, filtrirt von dem entstandenen Niederschlage ab und verdunstet das Filtrat bei gewöhnlicher Temperatur im luftverdünnten Raume über concentrirter Schwefelsäure. In die aus Kochsalz und Salmiak bestehende, soeben erwähnte Fällung gehen häufig kleine Mengen einer Natriumverbindung des Aethenylamidoxims über, welche bewirken, dass der getrocknete Niederschlag beim Erhitzen explodirt. Es ist mir nicht gelungen, den explosiven Körper zu isoliren. Bei dem in der angegebenen Weise ausgeführten Verdampfen der alkoholätherischen Lösung hinterbleibt das Aethenylamidoxim im krystallisirten Zustande, jedoch meist gemengt mit etwas Acetamid, dessen Anwesenheit an dem Auftreten des charakteristischen Geruchs nach Mäusen unschwer zu erkennen ist. Beide Verbindungen werden durch Waschen des krystallinischen Rückstandes mit Aether und Chloroform, welche das Aethenylamidoxim ungelöst zurücklassen, von einander getrennt. Wenn man nicht genau die angeführten Vorsichtsmaassregeln beobachtet, so erhält man bei dem Verdunsten des Alkoholäthers entweder gar keinen, oder einen sehr hygroskopischen Rückstand, aus welchem die Base sich nicht mehr in einfacher Weise abscheiden lässt.

Das reine Aethenylamidoxim krystallisirt aus Alkoholäther in wasserhellen, langen, häufig kreuzweis übereinander gelagerten Spiessen, welche sich in trockner Luft beliebig lange unverändert aufbewahren lassen, völlig geruchlos sind und bei 135° constant schmelzen. Höher erhitzt, erleidet die Substanz tiefgreifende Zersetzung. Sie löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, ist aber in Benzol und Ligroïn

ebensowenig wie in Chloroform und Aether löslich. Eisenchlorid färbt ihre wässerige Lösung tiefroth.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	II.	III.	IV.
C_2	24	32.43	32.29	32.60	—	—
H_6	6	8.12	8.35	8.10	—	—
N_2	28	37.82	—	—	37.97	38.03
O	16	21.63	—	—	—	—
	74	100.00				

Das zur Zeit am eingehendsten erforschte Amidoxim ist das Benzenylamidoxim, $C_6H_5 . C\begin{cases} N(OH) \\ NH_2 \end{cases}$. Das Aethenylamidoxim und das Benzenylamidoxim unterscheiden sich von einander besonders dadurch, dass bei Temperatursteigerungen, sowie unter der Einwirkung überschüssiger Säuren und Alkalien das erstere weit leichter als das letztere zerlegt wird. Unter geeigneten Bedingungen setzen sich jedoch beide Verbindungen in durchaus analoger Weise um, so dass ein Zweifel an der völlig gleichartigen chemischen Constitution beider nicht aufkommen kann. Auf Grund der bislang ausgeführten Untersuchungen der Amidoxime ist für das Aethenylamidoxim nur die Formel:

$$CH_3C\begin{cases} N(OH) \\ NH_2 \end{cases}$$

zulässig.

Mit der durch diese Formel gekennzeichneten Gruppirung der Atome im Molekül des Aethenylamidoxims stehen in der That alle bisher beobachteten Umsetzungen desselben im Einklang.

Das Aethenylamidoxim besitzt zugleich saure und basische Eigenschaften und giebt daher sowohl mit Säuren als Basen salzartige Verbindungen. Besonders leicht ist das schon beschriebene salzsaure Salz krystallisirt zu erhalten. Die schwefelsauren Salze sind ebenfalls beständige, aber sehr hygroskopische Verbindungen. Dieselben blieben selbst bei vorsichtigstem Eindampfen ihrer Lösungen immer als Syrupe zurück, welche nach monatelangem Stehen kaum Anfänge einer Krystallisation zeigten. Das Vorhandensein von unverändertem Aethenylamidoxim in diesen Syrupen ist jedoch unschwer durch die weiter unten beschriebene Kupferreaction nachzuweisen.

Die Alkalisalze des Aethenylamidoxims sind wenig charakteristische und äusserst leicht zersetzliche Verbindungen. Versetzt man eine wässerige Lösung von Aethenylamidoxim oder dem salzsauren Salze

desselben mit Kupfersulfat und Ammoniak, so fällt ein blaugrünes, basisches Kupfersalz aus, dessen Zusammensetzung der Formel:

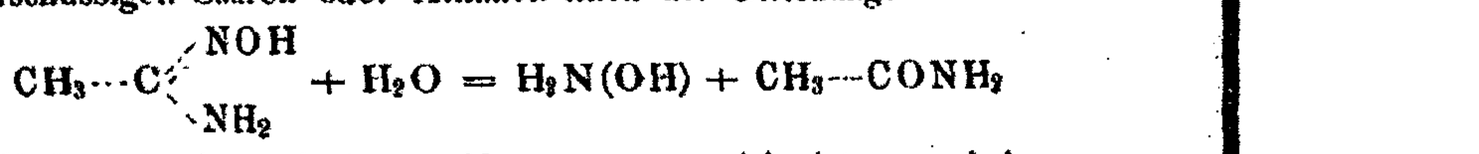
$$C_2H_5N_2OCu(OH)$$

entspricht.

	Berechnet	Gefunden
Cu	41.17	41.49 pCt.

Dasselbe Salz scheidet sich ab, wenn man zu einer Lösung von Aethenylamidoxim Fehling'sche Lösung fügt.

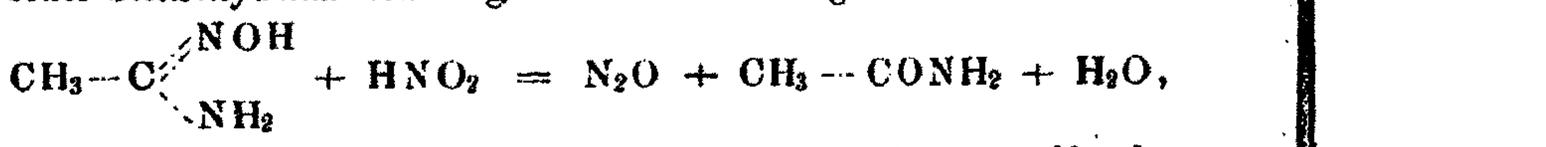
Noch leichter als durch Wasser wird das Aethenylamidoxim von überschüssigen Säuren oder Alkalien nach der Gleichung:



$$CH_3\cdots C\begin{cases}NOH\\NH_2\end{cases} + H_2O = H_2N(OH) + CH_3\text{---}CONH_2$$

in Hydroxylamin und Acetamid zersetzt, welch letzteres bei andauernder Einwirkung der genannten Agentien in Essigsäure und Ammoniak zerfällt. Da das Hydroxylamin Fehling'sche Lösung schon in der Kälte reducirt, ist das Eintreten und der Verlauf des obigen Processes durch die angeführte Kupferreaction leicht zu verfolgen. Bei beginnender Zersetzung entsteht ein missfarbiger Niederschlag, welcher einer rein rothen Fällung Platz macht, sobald die Spaltung zu Ende gekommen ist.

Salzsaures Aethenylamidoxim wird ebenso wie chlorwasserstoffsaures Benzenylamidoxim von salpetrigsaurem Natrium unter stürmischer Stickoxydulentwickelung nach der Gleichung:



$$CH_3\text{---}C\begin{cases}NOH\\NH_2\end{cases} + HNO_2 = N_2O + CH_3\cdots CONH_2 + H_2O,$$

in Acetamid umgewandelt. Neben dem Geruch nach Acetamid tritt dabei ein davon deutlich verschiedener, eigenartiger Geruch auf, welcher allem Anschein nach von einer äusserst flüchtigen Substanz, vielleicht dem Diäthenylazoxim, $CH_3\text{---}C\begin{cases}N\text{---}O\\N\end{cases}C\text{---}CH_3$, herrührt. Ob thatsächlich neben der durch die angeführte Gleichung gekennzeichneten Reaction noch ein zweiter, zu einem Azoxim führender Process verläuft, wie dies bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf salzsaures Benzenylamidoxim der Fall ist, habe ich nicht nachweisen können, da es mir bislang nicht gelungen ist, den erwähnten, eigenthümlich riechenden, flüchtigen Körper zu condensiren.

Versuche, um durch Einwirkung von Carbanil auf Aethenylamidoxim zu einem im Harnstoffrest phenylirten Aethenyluramidoxim zu gelangen, haben bislang nicht zu dem gewünschten Resultate geführt. Das dabei wahrscheinlich zunächst entstehende Additionsproduct ist jedenfalls sehr unbeständig und zerfällt leicht unter Bildung von Diphenylharnstoff. Phenylsenföl reagirt bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit

Aethenylamidoxim. Steigert man aber die Temperatur auf 30—40°, so findet eine explosionsartige Einwirkung statt, wobei Schwefel abgeschieden wird, Ammoniak, schweflige Säure, sowie Schwefelwasserstoff sich entwickeln und Diphenylthioharnstoff sich bildet. Die Schwefelabscheidung tritt ausserdem stets, selbst in äusserst verdünnten alkoholischen Lösungen, bei der Einwirkung von Phenylsenföl auf Aethenylamidoxim und dessen Salze ein.

Der Methyl- und Aethyläther des Aethenylamidoxims sind in Wasser lösliche, leicht zersetzliche, hygroskopische, schwer zu isolirende Verbindungen. Ich habe daher von der Reindarstellung derselben Abstand genommen und versucht, durch Austausch von Wasserstoff im Hydroxylaminreste des Aethenylamidoxims gegen Benzyl zu einer leichter zu handhabenden Verbindung zu gelangen.

Aethenylamidoximbenzyläther,

$$CH_3 - C\begin{cases} NO - CH_2 - C_6H_5 \\ NH_2 \end{cases}.$$

Aus dem chlorwasserstoffsauren Aethenylamidoxim lässt sich das allerdings nur in absolut alkoholischen Lösungen beständige Natriumsalz des Aethenylamidoxims, $CH_3 - C\begin{cases} NONa \\ NH_2 \end{cases}$ darstellen, indem man zu der Auflösung von 1 Molekül salzsaurem Aethenylamidoxim in absolutem Alkohol allmählich und unter starker Abkühlung 2 Moleküle Natriumalkoholat fügt. Selbst unter diesen Bedingungen ist eine theilweise Zersetzung des Aethenylamidoxims und in Folge davon die Bildung geringer Mengen von Acetamid u. s. f. nicht zu vermeiden. Wenn man die Lösung des gebildeten Aethenylamidoximnatriums von dem ausgeschiedenen Kochsalz abfiltrirt, das Filtrat mit einer dem angewandten Aethenylamidoxim äquivalenten Menge Benzylchlorid versetzt und das Gemisch 16—20 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt, so vollzieht sich der Austausch von Natrium gegen Benzyl im Aethenylamidoximnatrium in glattester Weise. Man filtrirt vom ausgeschiedenen Kochsalz, verdampft den grössten Theil des Alkohols, fügt Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction hinzu und bringt die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne. Die zurückbleibende Salzmasse wird mit absolutem Alkohol behandelt und die alkoholische Lösung mit Aether gefällt, wobei die chlorwasserstoffsauren Salze von unangegriffenem Aethenylamidoxim und dem gebildeten Aethenylamidoximbenzyläther sich ausscheiden. Um beide Verbindungen von einander zu trennen, löst man sie in wenig Wasser und versetzt mit Natronlauge, wobei der Aethenylamidoximbenzyläther sich als gelbes Oel abscheidet, während das unveränderte Aethenylamidoxim von der

überschüssigen Alkalilauge aufgenommen wird. Durch wiederholtes Auflösen in Salzsäure und Fällen mit Alkalilauge wird der Aethenylamidoximbenzyläther im reinen Zustande gewonnen. Man erhält so ca. 20 pCt. der theoretischen Ausbeute von dieser Verbindung.

Der Aethenylamidoximbenzyläther ist ein hellgelbes, schwach, aber eigenthümlich riechendes Oel, welches sich auch im Vacuumapparat nicht unzersetzt übersieden lässt und sich bei Atmosphärendruck um 200° zersetzt. Als Producte dieser Zersetzung konnte ich Benzaldehyd und Ammoniak constatiren.

Der Aethenylamidoximbenzyläther ist fast unlöslich in Wasser und leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	II.	III.
C_9	108	65.85	65.47	—	—
H_{12}	12	7.32	7.41	—	—
N_2	28	17.07	—	16.63	16.68
O	16	9.76	—	—	—
	164	100.00			

Der Aethenylamidoximbenzyläther ist zumal bei der Einwirkung von Säuren viel beständiger als das Aethenylamidoxim und besitzt nicht mehr saure, sondern nur basische Eigenschaften — ein Beweis, dass bei der Bildung desselben der Wasserstoff im Hydroxylaminrest des Aethenylamidoxims durch Benzyl ersetzt worden ist. Das aus alkoholischer Lösung durch Aether gefällte salzsaure Salz des beschriebenen Benzyläthers, $CH_3 - C\begin{cases} N - OC_7H_7 \\ NH_2 \end{cases}$, HCl, krystallisirt in weissen, seideglänzenden Schuppen, welche bei 163° schmelzen und von Wasser und Alkohol leicht, von Benzol und Chloroform aber ebensowenig wie von Aether aufgenommen werden.

Bestimmung des Chlors im salzsauren Salz:

	Ber. für $C_9H_{12}N_2O$, HCl	Gefunden
Cl	17.70	17.90 pCt.

Die mit Platinchlorid versetzte alkoholische Lösung des beschriebenen salzsauren Salzes hinterlässt bei vorsichtigem Eindampfen braunrothe, prismatische Krystalle eines Platindoppelsalzes.

Aethenylanilidoxim, $CH_3 - C\begin{cases} NOH \\ NHC_6H_5 \end{cases}$.

Die leichte Zersetzlichkeit des Aethenylamidoxims hat mich veranlasst, zu versuchen, ob durch Austausch des Ammoniakrestes dieser Verbindung gegen einen Anilinrest ein beständigerer Körper zu er-

halten ist. Die einschlägigen Experimente haben ergeben, dass der Ammoniakrest NH_2 des Aethenylamidoxims bereits bei gelindem Erhitzen mit Anilin durch den Anilinrest NHC_6H_5 ersetzt wird und dass dabei eine Verbindung entsteht, welche in der That durch Säuren und Basen nur schwierig zu zerlegen ist. Das Aethenylanilidoxim lässt sich leicht nach dem folgenden Verfahren darstellen:

2 Moleküle Anilin werden mit 1 Molekül trocknen salzsauren Aethenylamidoxims vermischt, wobei unter Erwärmen eine homogene Schmelze entsteht. Unterstützt man die Reaction durch vorsichtiges Erhitzen auf dem Wasserbade, so bräunt sich bei 80—90° die Masse stark und spaltet Ammoniak ab. Steigert man die Temperatur über die angegebenen Grade hinaus, also z. B. bis zu der des kochenden Wassers, so tritt unter theilweiser Verkohlung vollständige Zersetzung ein. Nach fünf bis zehn Minuten ist die Reaction zu Ende gekommen. Das Product, eine braune, teigartige Masse, wird zur Entfernung des gebildeten salzsauren Anilins mehrfach mit Wasser durchgeknetet und der von der wässerigen Lösung getrennte, unlösliche, zähe Rückstand einige Zeit im Exsiccator sich selbst überlassen, wobei er krystallinisch erstarrt. Die neue Verbindung ist durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Wasser unschwer rein zu erhalten. Das so dargestellte Aethenylanilidoxim bildet grosse, bräunlich gelbe, glänzende Blättchen, welche bei 121° schmelzen, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, löslich auch in siedendem Wasser und nahezu unlöslich in kaltem Wasser sowie Ligroïn sind.

Elementaranalyse:

Theorie			Versuch I.	II.	III.	IV.
C_8	96	64.00	64.23	63.83	—	—
H_{10}	10	6.66	6.98	7.10	—	—
N_2	28	18.67	—	—	18.92	19.00
O	16	10.67	—	—	—	—
	150	100.00.				

Das Aethenylanilidoxim bildet, wie das Aethenylamidoxim sowohl mit Säuren als auch mit Basen Salze, welche bei dem Eindampfen ihrer Lösungen meist gut krystallisiren.

Das salzsaure Salz giebt mit Platinchlorid eine krystallinische, in Alkohol lösliche Doppelverbindung. Sehr bemerkenswerth ist das Verhalten des Aethenylanilidoxims gegen Eisenchlorid. Alkoholische Lösungen der fraglichen Verbindung werden nämlich durch das genannte Reagens zunächst tiefviolett und auf Zusatz grösserer Mengen von Eisenchlorid dunkelolivengrün gefärbt. Bei dem Erwärmen gehen beide Färbungen in Rothbraun über.

Aethenylazoximbenzenyl, $CH_3C\begin{cases}N\cdots O\\ N=\cdots=C\cdots C_6H_5\end{cases}$.

F. Tiemann und P. Krüger haben gezeigt, dass der Wasserstoff im Hydroxylaminrest des Benzenylamidoxims sich auch gegen Säureradicale austauschen lässt, dass die dabei gebildeten Verbindungen aber sehr unbeständig sind und unter Wasseraustritt mit grösster Leichtigkeit in Körper übergehen, welche nicht mehr das unveränderte Säureradical, sondern, wie aus ihrer Bildungsweise erhellt, die Atomgruppe $\cdots C\begin{cases}N\cdots O\\ N=\cdots=C\cdots\end{cases}$ enthalten und durch grosse Widerstandsfähigkeit gegen die meisten chemischen Agentien ausgezeichnet sind. Diese als Azoxime bezeichneten Verbindungen bilden sich direct, wenn man das Benzenylamidoxim mit Chloriden oder Anhydriden der Säuren längere Zeit auf eine höhere Temperatur erhitzt.

Das Aethenylamidoxim verhält sich gegen Benzoylchlorid dem Benzenylamidoxim durchaus analog.

Es ist mir allerdings nicht gelungen, das einfache Benzoylderivat desselben zu fassen, welches bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Aethenylamidoxim unzweifelhaft zunächst entsteht; ich habe aber mit Leichtigkeit die Bildung eines Aethenylazoximbenzenyls constatiren können. Diese Verbindung wird zweckmässig auf folgende Weise dargestellt:

Man schmilzt 1 Mol. chlorwasserstoffsaures Aethenylamidoxim mit etwas mehr als 1 Mol. Benzoylchlorid in einem Kölbchen über freiem Feuer vorsichtig zusammen und fährt fort, gelinde zu erhitzen, bis die Entwickelung von Salzsäuredämpfen aufhört. Die anfangs hellgelbe Flüssigkeit erstarrt in dem Maasse, als die Bildung des Azoxims fortschreitet. Nachdem der Process zu Ende gekommen ist, zerreibt man die erstarrte Masse mit warmem Wasser, giesst die Flüssigkeit von dem unlöslichen Rückstande ab und behandelt den letzteren wiederholt längere Zeit mit ammoniakhaltigem Wasser, um die durch Zersetzung des überschüssigen Benzoylchlorids entstandene Benzoësäure daraus zu entfernen. Durch wiederholtes Auflösen der dabei ungelöst zurückbleibenden Substanz in Alkohol und Ausfällen mit Wasser wird dieselbe im chemisch reinen Zustande erhalten. Sie bildet dann lange, weisse Nadeln von eigenthümlich aromatischem Geruch und schmilzt bei 57° zu einem Oel, aus welchem schon bei 70—80° schöne Krystalle sublimiren und das leicht mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Der Körper löst sich nicht in Ligroïn, sowie kaltem Wasser, wenig in siedendem Wasser, wird aber von Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht aufgenommen. Er zeigt alle Eigenschaften eines Azoxims, verhält sich gegen Säuren und Basen neutral und ist durch eine emi-

nente Widerstandsfähigkeit gegen die stärksten chemischen Agentien ausgezeichnet. Concentrirte Schwefelsäure und starke Salpetersäure z. B. lösen die Substanz auf, ohne selbst beim Erhitzen zersetzend darauf einzuwirken. Beim Verdünnen der bezüglichen Lösungen mit Wasser scheidet sich die Verbindung unverändert wieder aus. Ihrer Bildung nach muss sie als Aethenylazoximbenzenyl bezeichnet werden. Mit dieser Auffassung stehen auch die Ergebnisse der angestellten Elementaranalysen vollkommen im Einklang.

	Theorie		Versuch I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C_9	108	67.50	66.99	67.87	67.70	—	—	—
H_8	8	5.00	5.28	5.13	5.41	—	—	—
N_2	28	17.50	—	—	—	17.63	17.64	17.54
O	16	10.00	—	—	—	—	—	—
	160	100.00.						

Das Aethenylazoximbenzenyl, $CH_3 \cdots C\langle{}^{N \cdots O}_{N = \cdots =} C \cdots C_6H_5$, ist isomer mit dem durch Erhitzen von Benzenylamidoxim mit Essigsäureanhydrid erhaltenen Benzenylazoximäthenyl,

$$C_6H_5 \cdots C\langle{}^{N \cdots O}_{N = \cdots =} C \cdots CH_3$$ [1]),

welches schon bei 41° schmilzt und bei niederen Temperaturen weit leichter als die zuerst genannte Verbindung sublimirt, im Uebrigen aber ähnliche Eigenschaften wie diese zeigt.

Diäthenylazoxim, $CH_3 \cdots C\langle{}^{N \cdots O}_{N = \cdots =} C \cdots CH_3$.

Es ist mir noch nicht gelungen, diese Substanz im reinen Zustande zu gewinnen; ihr neutrales Verhalten und ihre eminente Flüchtigkeit haben dies bislang verhindert. Erwärmt man Aethenylamidoxim mit Essigsäureanhydrid, so wird eine essigsäurehaltige, syrupartige, gelbe Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch gewonnen, in welcher sich, wie kaum zu bezweifeln ist, das gebildete Azoxim befindet. Das Diäthenylazoxim entweicht daraus vollständig schon beim Erhitzen auf 50°. Versucht man das Azoxim von der Essigsäure durch Aufnehmen des öligen Reactionsproductes in Aether und Ausschütteln der ätherischen Lösung mit Alkalilauge zu isoliren, so erhält man beim Abdestilliren des Aethers wohl ein eigenartig riechendes, ätherisches Destillat, aber keinen irgend wie namhaften Rückstand. Es hat mir

[1]) Siehe F. Tiemann und Paul Krüger, die mehrfach citirte Abhandlung.

bisher an Material gefehlt, um eine Abtrennung des Diäthenylazoxims von der Essigsäure durch directe fractionirte Destillation auszuführen. Darauf abzielende Versuche werden aber im Berliner Universitäts-Laboratorium fortgesetzt.

Propenylamidoxim, $CH_3 - CH_2 - C\begin{cases} NOH \\ NH_2 \end{cases}$.

Schliesslich habe ich constatirt, dass sich aus dem Propionitril ebenso wie aus dem Acetonitril ein Amidoxim, das Propenylamidoxim darstellen lässt. Ich habe bislang nur das salzsaure Salz desselben analysirt und dabei die folgende Zahl erhalten.

Chlorbestimmung im chlorwasserstoffsauren Propenylamidoxim.

	Berechnet für $C_3H_8N_2O, HCl$	Gefunden
Cl	28.54	28.39 pCt.

Das Studium des Propenylamidoxims und seiner Homologen wird im hiesigen Laboratorium weiter geführt. Aus dieser Untersuchung wird sich ergeben, ob die Beständigkeit der aliphatischen Amidoxime, wie dies wahrscheinlich ist, mit wachsendem Kohlenstoffgehalt zunimmt.

592. C. Paal: Ueber die Derivate des Acetophenonacetessigesters und des Acetonylacetessigesters.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 27. November.)

Durch Einwirkung von Bromacetophenon auf Natriumacetessigester bildet sich der Acetophenonacetessigester. Aus diesem entsteht durch Verseifung und Kohlensäureabspaltung das schon früher beschriebene [1]) Acetophenonaceton, $C_6H_5COCH_2CH_2COCH_3$, welches bei der Behandlung mit geeigneten Agentien ein Molekül Wasser abspaltet. Bei dieser Reaktion entstehen zwei isomere Körper $C_{11}H_{10}O$, über deren Darstellung und Eigenschaften ebenfalls schon berichtet wurde [2]) und von denen der eine als ungesättigtes Keton, der andere dagegen aller Wahrscheinlichkeit nach als ein aromatisches Derivat des Furfurans angesehen werden muss. Ich bezeichne ersteren, der sich nur

[1]) Diese Berichte XVI, 2865.
[2]) Diese Berichte XVII, 913.

in sehr geringer Menge bildet, als Dehydroacetophenonaceton. Die Constitution desselben liess sich bis jetzt nicht ermitteln, da das Doppelketon in verschiedener Weise Wasser abspalten kann. Es können der Verbindung folgende drei Constitutionsformeln mit ziemlich gleicher Wahrscheinlichkeit zugeschrieben werden:

$$C_6H_5C{\equiv}\,{\equiv}C{\cdots}CH_2COCH_3,\quad C_6H_5CO{\cdots}CH_2{\cdots}C{\equiv}\,{\equiv}C{\cdots}CH_3,$$
$$C_6H_5COCH_2{\cdots}CH_2{\cdots}C{\equiv}\,{\equiv}CH.$$

Acetophenonaceton und Dehydroacetophenonaceton liefern mit Phenylhydrazin dieselbe Verbindung $C_{17}H_{16}N_2$, die ich schon in der vorhergehenden Mittheilung erwähnte (a. a. O.), deren Struktur aber bis jetzt nicht aufgeklärt werden konnte.

Ungleich grösseres Interesse beansprucht der aus dem Doppelketon entstehende zweite isomere Körper.

Derselbe reagirt weder mit Phenylhydrazin, noch mit Hydroxylamin und ist daher weder ein Aldehyd noch ein Keton. Er wird weder von Essigsäureanhydrid noch von Acetylchlorid angegriffen und enthält also keine Hydroxylgruppe. Man muss daher annehmen, dass der Sauerstoff, wie in den Aethern und Alkylenoxyden, mit zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen verkettet ist. Die neue Substanz wird durch Mineralsäuren bei höherer Temperatur vollständig verharzt. Bei der Einwirkung von metallischem Natrium in alkoholischer Lösung werden vier Atome Wasserstoff addirt.

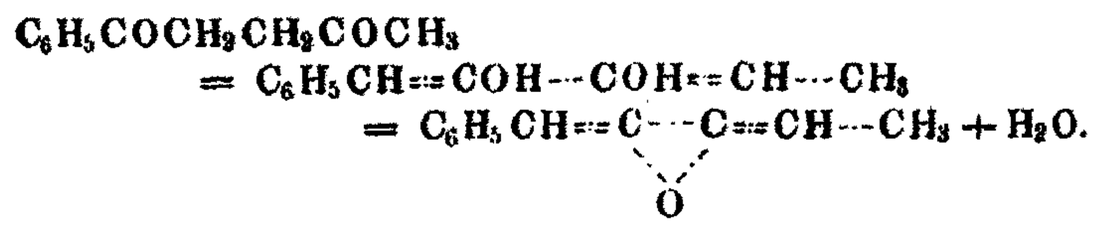
Bei der Oxydation mit Chromsäure oder Kaliumpermanganat in saurer oder alkalischer Lösung entsteht von aromatischen Säuren ausschliesslich Benzoësäure.

Alle diese Erscheinungen führen zu dem Schlusse, dass man es hier mit einem aromatischen Furfuranderivat zu thun hat. Die Bildung eines Furfuranabkömmlings aus dem Acetophenonaceton lässt sich durch die Annahme erklären, dasselbe gehe intermediär in einen ungesättigten, zweiwerthigen Alkohol über, welcher Wasser abspaltet:

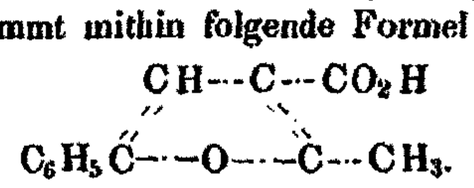
$$C_6H_5COCH_2CH_2COCH_3$$
$$= C_6H_5C.(OH){=}{=}CH.CH{=}{=}C.(OH){\cdots}CH_3$$
$$= C_6H_5\overset{\diagup\!\!/}{C}\overset{CH\cdots CH}{}\overset{\diagdown\!\!\diagdown}{C}{\cdots}CH_3 + H_2O.$$

Nach A. Baeyer und V. Meyer kommt dem Furfuran wahrscheinlich die Constitution $HC\overset{CH\cdots CH}{}C{\cdots}CH$ zu. Der Körper $C_{11}H_{10}O$ wäre demnach Phenylmethylfurfuran.

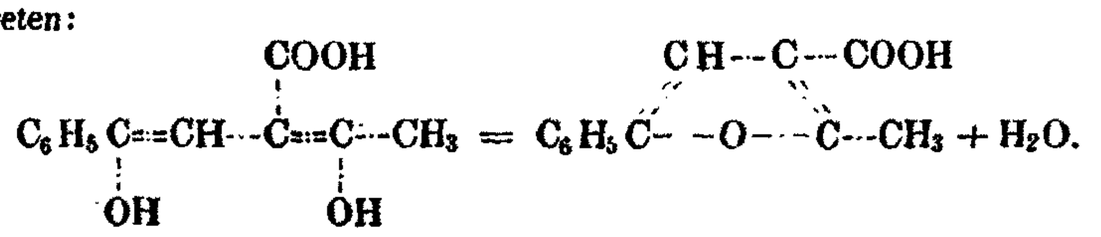
Die Wasserabspaltung könnte beim Diketon auch in folgender Weise verlaufen:



Der so entstandene Körper wäre ein substituirtes Aethylenoxyd. Durch das Verhalten der Verbindung gegen Säuren, Säurechloride und Anhydride sowie gegen Ammoniak ist diese Annahme ausgeschlossen, so dass ich kein Bedenken trage, die fragliche Verbindung als Phenylmethylfurfuran zu bezeichnen. Aehnlich wie das Acetophenonaceton verliert auch die Acetophenonacetoncarbonsäure resp. deren Ester, $CH_3COCH(CO_2C_2H_5)-CH_2COC_6H_5$, die Elemente des Wassers. Trägt man letzteren in heisses, alkoholisches Kali ein, so erhält man unter Abspaltung von Wasser und Alkohol eine schon früher beschriebene Säure $C_{12}H_{10}O_3$ (a. a. O.). Durch ihr Verhalten kennzeichnet sie sich als eine ungesättigte Ketonsäure. Ich betrachte dieselbe analog dem Dehydroacetophenonaceton constituirt und bezeichne sie daher als Dehydroacetophenonacetoncarbonsäure. Die Verbindung ist nicht sehr stabil. Sie geht durch Kochen mit Mineralsäuren in eine isomere beständige Säure über, die ich weiter unten näher beschreiben werde und welche nichts anderes als die Carbonsäure des Phenylmethylfurfurans ist, da sie durch Kohlensäureabspaltung in dieses übergeht. Der neuen Säure kommt mithin folgende Formel zu:



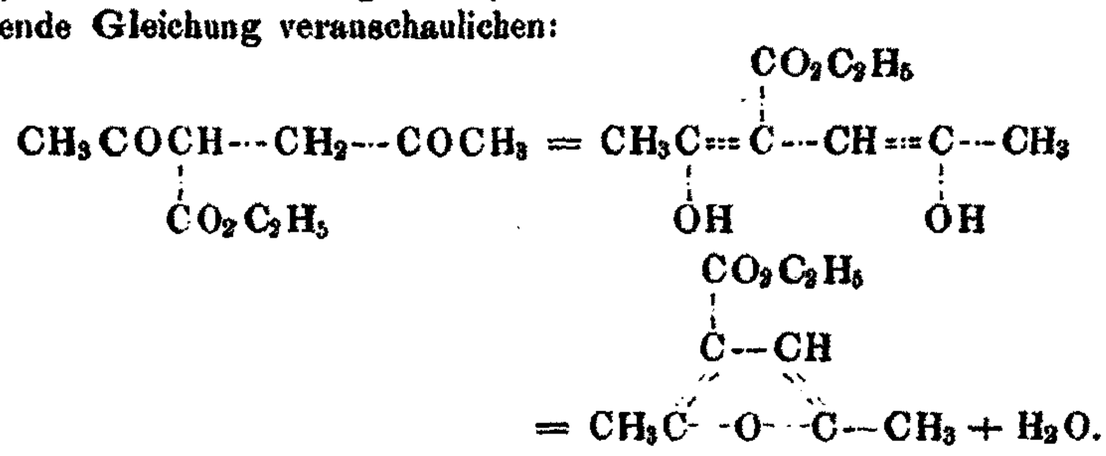
Ihre Entstehung aus der ungesättigten Ketonsäure lässt sich durch die Annahme erklären, dass bei der Behandlung mit Säuren Wasser addirt wird und gleichzeitig die Ketongruppe in die ungesättigte Alkoholgruppe übergeht, worauf die Elemente des Wassers wieder austreten:



Analog der Entstehung der eben erwähnten Furfurancarbonsäure lagert sich wahrscheinlich auch das Dehydroacetophenonaceton bei der Behandlung mit Säuren in Phenylmethylfurfuran um, wofür auch der Umstand spricht, dass ersteres nur bei der Einwirkung von Essigsäure-

anhydrid auf das Doppelketon sich bildet, nicht aber bei Anwendung von Salzsäure. Der Versuch einer direkten Umwandlung musste aus Mangel an Material unterbleiben.

Die bemerkenswertheste Reaktion, welche das Acetophenonaceton resp. dessen Carbonsäureester zeigt, ist jedenfalls die Bildung von Furfuranderivaten. Ich habe deshalb nicht gezögert einen gleichen Versuch in der Fettreihe mit dem Einwirkungsprodukt von Monochloraceton auf Natriumacetessigester anzustellen. Behandelt man den schon von Weltner[1]) dargestellten Acetonylacetessigester, $CH_3COCH(CO_2C_2H_5)\cdots CH_2COCH_3$, mit rauchender Salzsäure, so entsteht ein Ester, welcher nichts anderes als der schon von Harrow[2]) beschriebene Pyrotritarsäureäthyläther ist. Durch Verseifung erhält man daraus eine Säure, welche alle charakteristischen Merkmale der schon auf anderem Wege gewonnenen Pyrotritarsäure zeigt. Diese neue Bildungsweise führte unwillkürlich zur Vermuthung, dass die Pyrotritarsäure nicht, wie bisher angenommen wurde, eine Ketonsäure, sondern analog der Phenylmethylfurfurancarbonsäure constituirt, daher als eine Carbonsäure des Dimethylfurfurans aufzufassen ist. Diese Vermuthung wird bestätigt durch das Verhalten der Pyrotritarsäure. Dieselbe ist vollkommen indifferent gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin. Die Bildung des Pyrotritarsäureesters lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:



Es erscheint mir übrigens sehr wahrscheinlich, dass alle Körper welche die Gruppe $\cdots CO\cdots CH_2\cdots CH_2\cdots CO\cdots$ enthalten, bei geeigneter Behandlung in Furfuranderivate übergehen können.

Phenylmethylfurfuran.

Ueber Darstellung und Eigenschaften dieses Körpers wurde schon in einer früheren Mittheilung (l. c.) berichtet. Im Laufe der Untersuchung habe ich folgende bequemere Darstellungsmethode ge-

[1]) Diese Berichte XVII, 66.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 201, 141.

funden. Anstatt Essigsäureanhydrid lässt man rauchende Salzsäure kurze Zeit unter schwacher Erwärmung auf das Acetophenonaceton einwirken. Die in einem Kolben befindliche Mischung wird hierauf etwas verdünnt und das gebildete Phenylmethylfurfuran im Wasserdampfstrom abdestillirt. Man erhält so 60—70 pCt. der theoretischen Ausbeute, während bei Anwendung von Essigsäureanhydrid nur 40 bis 50 pCt. entstehen.

Das Phenylmethylfurfuran wird durch alkoholisches Ammoniak bei 180° im Einschmelzrohr nicht verändert. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwach alkalischer Lösung wird nur Benzoesäure gebildet.

Bromphenylmethylfurfurantetrabromid.

Behufs Darstellung dieses Körpers trägt man Phenylmethylfurfuran in überschüssiges, stark gekühltes Brom in kleinen Portionen ein. Die Temperatur wurde so niedrig gehalten, dass stets ein Theil des Broms gefroren blieb. Das Reaktionsprodukt wird durch Verdunstung bei gewöhnlicher Temperatur von überschüssigem Brom und Bromwasserstoff befreit, dabei scheiden sich aus bronceglänzenden Blättchen bestehende Krusten aus, welche mehrmals mit Aether ausgewaschen und hierauf zweimal mit kochendem Eisessig behandelt werden, letzterer wird durch Wasser verdrängt. Die in vacuo über Schwefelsäure getrocknete Substanz stellt Blättchen von prächtigem, broncefarbigem Metallglanz dar, die in der Kälte in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich sind und beim Erwärmen mit denselben Zersetzung erleiden. Durch eine wässerige Lösung von schwefliger Säure wird der Körper unter Bildung amorpher Produkte zersetzt. Nur gegen Eisessig zeigt er sich beständig. Das Pentabromphenylmethylfurfuran schwärzt sich bei 200° und schmilzt bei 208—210°.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_3Br_5O$
Br	72.09	71.81 pCt.

Die Analyse giebt keinen Aufschluss darüber, wieviel Bromatome addirt werden und wieviel substituirend eingetreten sind. Da aber das Phenylmethylfurfuran, wie weiter unten gezeigt werden soll, vier Wasserstoffatome addirt, so is es sehr wahrscheinlich, dass vier Bromatome unter Lösung der doppelten Bindungen in den Furfuranring eingetreten sind, das fünfte aber an Stelle eines Wasserstoffatomes im Molekül vorhanden ist. Die Stellung des letzteren ist unbekannt.

Tetrahydrophenylmethylfurfuran (Phenylmethyltetramethylenoxyd).

In eine alkoholische Lösung des Phenylmethylfurfurans, die sich in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben befindet, trägt man

in kleinen Antheilen das zwei- bis dreifache der theoretischen Menge Natrium ein. Die Anfangs gelblich gefärbte Flüssigkeit wird gegen Ende der Reaktion fast vollkommen farblos. Der Inhalt des Kolbens wird mit Wasser verdünnt, schwach angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein Oel, welches durch fraktionirte Destillation, zuletzt über Natrium gereinigt wird. Man erhält so das Tetrahydrophenylmethylfurfuran als ein farbloses, leicht bewegliches Oel, welches unzersetzt bei ungefähr 230° siedet. Dasselbe ist unlöslich in Wasser und wässerigem Alkali und in allen Verhältnissen mischbar mit Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Petroläther.

	Gefunden	Berechnet
C	81.14	81.48 pCt.
H	9.08	8.64 »

Die neue Substanz verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin, enthält also keinen Ketonsauerstoff. Dass keine Hydroxylgruppe darin enthalten ist, geht daraus hervor, dass der Körper mit Natrium ohne Zersetzung gekocht werden kann. Die Reduktion ist demnach in folgender Weise verlaufen:

Einwirkung von Hydroxylamin auf Dehydroacetophenonacetoncarbonsäure.

Obwohl diese Säure nur einen Ketonsauerstoff enthält, treten doch sonderbarer Weise zwei Moleküle Hydroxylamin in dieselbe unter Abspaltung zweier Moleküle Wasser ein. Es ist anzunehmen, dass ein Molekül Hydroxylamin mit dem in der Säure enthaltenen Carbonyl reagirt und eine Isonitrosoverbindung liefert, während das zweite Molekül auf die Carboxylgruppe unter Bildung einer Hydroxamsäure wirkt.

Zur Darstellung dieses Körpers wird Dehydroacetophenonacetoncarbonsäure in eine heisse, wässerige Lösung von soviel krystallisirter Soda eingetragen, als zur Bildung des Natriumsalzes und zur Zersetzung des im Ueberschuss angewandten Hydroxylaminsalzes nöthig ist und hierauf letzteres in wässeriger Lösung zugefügt. Nach 4 bis 5tägigem Stehen der Mischung bei gewöhnlicher Temperatur wird der neue Körper durch genaue Neutralisation mit Salzsäure ausgefällt und aus verdünntem, heissem Alkohol umkrystallisirt. Die Substanz stellt schöne, weisse, glänzende Blätter dar, welche schwer in Wasser, leicht in Mineralsäuren, wässerigem Alkali, Aether, Alkohol und Benzol

löslich sind. Sie färbt sich bei 150° dunkel und schmilzt unter starker Gasentwickelung bei 172°.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{12}N_2O_3$
C	62.01	62.07 pCt.
H	5.49	5.17 »
N	12.05	12.07 »

Phenylhydrazindehydroacetophenonacetoncarbonsäure.

Die Verbindung scheidet sich auf Zusatz von salzsaurem Phenylhydrazin zu einer heissen, wässerigen Lösung des Natriumsalzes der Dehydroacetophenonacetoncarbonsäure in Form kleiner, schwach gelb gefärbter Nädelchen aus. Der Körper löst sich leicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, erleidet aber dabei Zersetzung. Auch beim Lösen in Alkali und darauf folgender Abscheidung durch Essigsäure tritt theilweise Verharzung ein.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{16}N_2O_2$
N	9.74	9.59 pCt.

Phenylmethylfurfurancarbonsäure.

Die Säure entsteht bei kurzem Kochen von Dehydroacetophenonacetoncarbonsäure mit Salzsäure, wobei auch etwas Phenylmethylfurfurancarbonsäure gebildet wird. Aus verdünntem Alkohol und hierauf aus Benzol und Petroläther umkrystallisirt, stellt die Säure schöne, weisse, glänzende Nadeln dar, welche bei 180—181° schmelzen. Sie ist leicht in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, schwer in kochendem Petroläther löslich. Schon bei 100° fängt die Substanz an in Form langer, weisser Nadeln zu sublimiren, welche dem Phtalsäureanhydrid täuschend ähnlich sehen und den unveränderten Schmelzpunkt 180—181° zeigen.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{10}O_3$
C	70.94	71.28 pCt.
H	5.24	4.95 »

Phenylhydrazin verbindet sich nicht mit der Phenylmethylfurfurancarbonsäure. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwach alkalischer Lösung bildet sich glatt Benzoësäure, aber keine Spur von Phtalsäure. Natriumamalgam verändert die Säure nicht. Durch Erhitzen der Carbonsäure mit Wasser im Einschmelzrohr auf 240—250° entsteht unter Kohlensäureabspaltung Phenylmethylfurfuran. Dasselbe bildet sich auch auf analoge Weise durch längeres Kochen der Säure mit Salzsäure, Jodwasserstoffsäure und mässig verdünnter Schwefelsäure und durch Destillation über Zinkstaub. In letzterem Falle verläuft die Reaktion besonders glatt, da das Phenylmethylfurfuran durch

schwach glühenden Zinkstaub nur wenig verändert wird. Bei diesem Processe ist es jedenfalls das im Zinkstaub enthaltene Zinkoxyd, welches die Kohlensäureabspaltung bewirkt.

Das Kaliumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt aus der stark concentrirten Lösung wasserfrei in grossen Blättern.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_9O_3K$
K	16.50	16.25 pCt.

Das Ammoniumsalz krystallisirt in langen Nadeln. Bei längerem Stehen über Schwefelsäure im Exsiccator entweicht das Ammoniak vollständig.

Das Calciumsalz, erhalten durch Fällung des Kaliumsalzes mit Chlorcalcium, stellt feine, weisse, verfilzte Nädelchen dar, welche schwer in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser löslich sind.

Das Silbersalz ist ein weisses, lichtbeständiges, krystallinisches Pulver, das auch in kochendem Wasser schwer löslich ist.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Phenylmethylfurfurancarbonsäure.

Kocht man die Säure mit Essigsäureanhydrid in beträchtlichem Ueberschuss, bis der grösste Theil des letzteren verdampft ist, so scheiden sich aus der zurückbleibenden Flüssigkeit nach kurzem Stehen an der Luft weisse, glänzende Blättchen ab, welche mit verdünnter Sodalösung behandelt und aus Aether umkrystallisirt werden. Man erhält so die Substanz in Form grosser, durchsichtiger, flacher Tafeln, welche sich leicht in Aether, Alkohol und Benzol, schwer in Petroläther lösen und unscharf bei 80—83° schmelzen. Dieselben werden durch Kochen mit Wasser nicht zersetzt, kochende Sodalösung verändert den Körper auch nach längerem Erhitzen nur zum Theil. In freiem Alkali ist derselbe dagegen schon in der Kälte leicht löslich, wobei Phenylmethylfurfurancarbonsäure regenerirt wird.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{12}O_4$
C	69.20	68.85 pCt.
H	5.27	4.92 »

Ueber die Constitution dieses Körpers hoffe ich nach einer eingehenderen Untersuchung desselben berichten zu können.

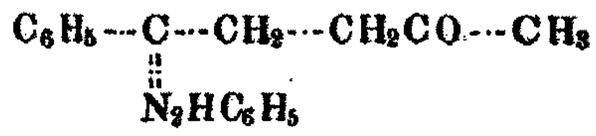
Phenylhydrazinacetophenonaceton.

Im Laufe der Untersuchung ist es mir gelungen, ausser der schon früher erwähnten (l. c.) Phenylhydrazinverbindung des Acetophenonacetons resp. des Dehydroacetophenonacetons noch eine zweite darzustellen, die 1 Molekül Wasser mehr enthält. Setzt man zu Acetophenonaceton, welches mit seinem 2—3fachen Volumen Aether ver-

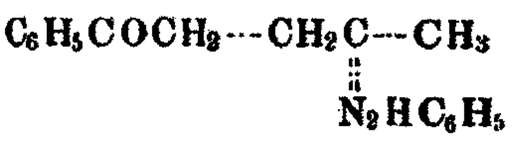
dünnt ist, tropfenweise die berechnete Menge Phenylhydrazin zu, so scheiden sich nach kurzem Stehen wohlausgebildete, weisse, prismatische Krystalle ab. Dieselben werden mit einem Gemisch von Aether und Petroläther gewaschen und sind dann, wie die Analyse ergab, fast vollkommen rein. Die Substanz ist leicht löslich in Aether und Benzol, fast unlöslich in Petroläther. Der Schmelzpunkt liegt unscharf bei 105°. Der Körper ist äusserst unbeständig. Schon nach eintägigem Stehen ist er zum grossen Theil in ein braunes, klebriges Harz verwandelt.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{18}N_2O$
N	10.18	10.52 pCt.

Wie die Analyse zeigt, hat nur 1 Molekül Phenylhydrazin mit dem Diketon reagirt. Dem Körper kommt eine der beiden Constitutionsformeln zu:



oder



Lässt man auf eine ätherische Lösung des Doppelketons die auf 2 Moleküle berechnete Menge Phenylhydrazin einwirken, so erhält man nur ein schnell verharzendes braunes Oel.

Einwirkung von Salzsäure auf Acetophenonacetessigester.

Auf diesem Wege versuchte Weltner[1]) die Darstellung des Acetophenonacetons. Er erhielt eine ölige Substanz, welche nach einer von ihm ausgeführten Analyse Zahlen gab, die der Zusammensetzung des Doppelketons entsprechen. Das eigenthümliche Verhalten des Körpers gegen Natriumamalgam, durch dessen Einwirkung er eine bei 179° schmelzende Säure $C_{12}H_{10}O_3$ oder $C_{12}H_{12}O_3$ erhielt, liess ihn jedoch und zwar mit vollem Rechte daran zweifeln, dass die Substanz wirklich das gesuchte Diketon sei.

Ich habe nun Weltner's Versuch wiederholt. Acetophenonacetessigester wurde längere Zeit mit verdünnter Salzsäure gekocht und hierauf mit Wasserdampf destillirt.

Eine im Verhältniss zum angewandten Ester geringe Menge flüchtiger Produkte ging in die Vorlage über, wobei sich der höchst charakteristische Geruch des Phenylmethylfurfurans bemerkbar machte. Das Destillationsprodukt stellte ein schweres, gelbliches Oel dar, das

[1]) Diese Berichte XVII, 66.

mit alkoholischem Kali verseift wurde. Die alkoholische Lösung wurde mit Wasser verdünnt, wobei Trübung eintrat, die ich durch Ausschütteln mit Aether beseitigte. Die alkalische Flüssigkeit wurde angesäuert. Es schied sich eine Säure in weissen, krystallinischen Flocken ab, die durch Umkrystallisiren zuerst aus Alkohol, dann aus Benzol und Petroläther in schönen, weissen Kryställchen vom Schmelzpunkt 180—181° erhalten wurden, in langen Nadeln sublimirten und beim Kochen mit mässig verdünnter Schwefelsäure Phenylmethylfurfuran lieferten. Die Säure ist demnach Phenylmethylfurfurancarbonsäure, die durch Verseifung aus ihrem Ester entstanden war.

Bei der Einwirkung von Salzsäure auf Acetophenonacetessigester bildet sich also Phenylmethylfurfurancarbonsäureäthylester neben etwas Phenylmethylfurfuran. Ein solches Gemenge kann bei einem bestimmten Mischungsverhältnis ganz wohl bei der Analyse Zahlen geben, die der Zusammensetzung des Acetophenonacetons entsprechen.

Weltner's Säure vom Schmelzpunkt 179° ist zweifellos mit der von mir dargestellten Phenylmethylfurfurancarborsäure identisch. Ihre Entstehung bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf die alkoholische Lösung des vermeintlichen Diketons erklärt sich daraus, dass ersteres nicht als solches, sondern als alkoholisches Natron verseifend auf den Ester eingewirkt hat.

Neue Bildungsweise der Pyrotritarsäure.

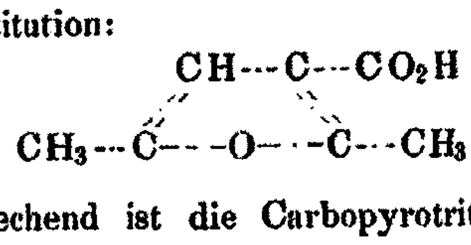
Versetzt man den von Weltner schon beschriebenen (l. c.) Acetonylacetessigester mit etwas mehr als dem gleichen Volum rauchender Salzsäure, so wird derselbe in kurzer Zeit unter Wärmeentwicklung zersetzt. Die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit wird im Wasserdampfstrom destillirt. Es sammelt sich in der Vorlage ein schweres, gelbes Oel an, welches zum grössten Theil aus Pyrotritarsäureester besteht. Die Ausbeute beträgt ungefähr 20 pCt. der theoretischen. Durch mehrmalige, fraktionirte Destillation gelingt es leicht den reinen Ester vom Siedepunkt 205—210° abzuscheiden. Zur Darstellung der freien Säure braucht der Ester indessen nicht erst fraktionirt zu werden. Die Verseifung vollzieht sich am schnellsten durch alkoholisches Kali, wobei jedoch längeres Erhitzen zu vermeiden ist. Versetzt man die mit Wasser verdünnte Lösung mit Salzsäure, so fällt die Pyrotritarsäure in krystallinischen Flocken aus, die erheblich mit harzigen Produkten verunreinigt sind. Die rohe Säure wird mit kalter Sodalösung behandelt, filtrirt und aus dem Filtrat abermals mit Salzsäure gefällt. Durch Umkrystallisiren aus Wasser und Alkohol erhält man dann die Pyrotritarsäure vollkommen rein und farblos. Dieselbe erwies sich in jeder Hinsicht identisch

mit der auf anderem Wege dargestellten Säure. Den Schmelzpunkt fand ich bei 136—137°.

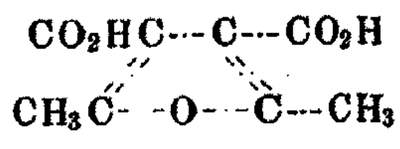
	Gefunden	Ber. für $C_7H_8O_3$
C	60.27	60.00 pCt.
H	5.86	5.71 »

Die von mir erhaltene Säure zeigt die von Harrow[1]) aufgefundene Farbenreaktion, ist mit Wasserdämpfen flüchtig und sublimirt in Nadeln. Durch Einwirkung von Zink und Salzsäure wird sie, wie schon Böttinger[2]) fand, nicht verändert, ebenso wenig beim Kochen mit Essigsäureanhydrid. Phenylhydrazin und Hydroxylamin wirken in keiner Weise weder auf die freie Säure, noch auf ihren Ester ein.

Daraus und aus dem Verhalten der Säure gegen Reduktionsmittel [Zink und Salzsäure, Böttinger; Natriumamalgam, Wislicenus und Stadnicki[3])] lässt sich mit Sicherheit schliessen, dass sie keine (ungesättigte) Ketonsäure ist. Dass in der Pyrotritarsäure neben dem Carboxyl keine Hydroxylgruppe vorhanden ist, haben schon Wislicenus und Stadnicki (l. c.) nachgewiesen, so dass nur die Annahme bleibt, ein Sauerstoffatom müsse mit zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen verbunden sein. Aus diesen Gründen und mit Rücksicht auf ihre Entstehung aus dem Acetonylacetessigester und dem Diacetbernsteinsäureester bei der Behandlung mit Säuren halte ich die Pyrotritarsäure für eine Dimethylfurfurancarbonsäure von folgender Constitution:



Dementsprechend ist die Carbopyrotritarsäure als Dimethylfurfurandicarbonsäure aufzufassen:



Eine merkwürdige Veränderung erleidet die Pyrotritarsäure beim Erhitzen mit Wasser auf 150—160°. Es bildet sich dabei in ziemlich glatter Weise ein in Wasser leicht lösliches Keton. Dasselbe lässt sich durch kohlensaures Kali aus der wässrigen Lösung abscheiden. Es siedet bei ungefähr 187° und gab bei der Analyse Zahlen, welche auf die Formel $C_6H_{10}O_2$ stimmen.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 201, 141.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 172, 239.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 146, 306.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{10}O_2$
C	63.25	63.15 pCt.
H	9.17	8.77 »

Der Körper verbindet sich sehr leicht mit Phenylhydrazin zu einem schön krystallisirten Derivat. Es scheint, dass hier das bisher vergeblich gesuchte Acetonylaceton vorliegt. Die weitere Untersuchung behalte ich mir vor.

---

593. W. Roser: Ueber das Dichinolylin aus Benzidin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 27. November.)

Seit ich in diesen Berichten (XVII, 1817) eine Mittheilung über das aus Benzidin entstehende Dichinolylin machte, hat sich die Literatur über die Basen $(C_9H_6N)_2$ sehr vermehrt. Während O. Fischer und van Loo[1]), J. Zimmermann und A. Müller[2]) neue Bildungsweisen des β-Dichinolylins kennen lehrten, haben O. W. Fischer[3]), Ad. Claus und P. Stegelitz[4]) und E. Ostermayer und W. Henrichsen[5]) aus Benzidin resp. Azobenzol die auch von mir dargestellte Base erhalten.

Die genannten Herren stimmen jedoch mit mir nicht überein in der Frage, ob die aus Benzidin erhaltene Base verschieden oder identisch ist mit der von Weidel durch Einwirkung von Natrium auf Chinolin erhaltenen.

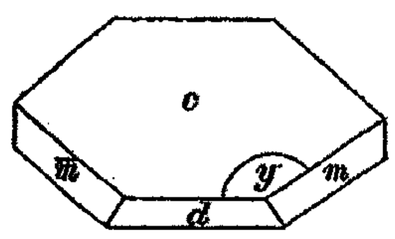
Einen Beweis für die Nichtidentität glaubte ich darin sehen zu dürfen, dass Weidel aus seiner Base nur eine Verbindung $C_{18}H_{12}N_2 . CH_3J$ erhielt, während das aus Benzidin erhaltene Dichinolylin (B_4B_4) leicht eine Verbindung mit zwei Molekülen Jodmethyl eingeht. — O. W. Fischer, Claus und Stegelitz, Ostermayer und Henrichsen beobachteten nun, dass das Dichinolylin (B_4B_4) auch eine Verbindung mit einem Jodmethyl $C_{18}H_{12}N_2 . CH_3J$ liefert, und schliessen daraus, da auch sonst die Basen sehr ähnlich, auf eine Identität der beiden Verbindungen.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 1899.
[2]) Diese Berichte XVII, 1965.
[3]) Diese Berichte V, 417.
[4]) Diese Berichte XVII, 2380.
[5]) Diese Berichte XVII, 2444.

Dass Weidel's Base eine Verbindung mit zwei Molekülen Jodmethyl giebt, wäre noch nachzuweisen gewesen.

Schon als ich meine letzte Mittheilung machte, hätte ich angeben können, dass die krystallographischen Verhältnisse der aus Benzidin erhaltenen Base nicht mit den auf α-Dichinolylin bezüglichen Angaben Weidel-Brezina's übereinstimmen; ich unterliess jedoch eine solche, weil mir keine exacten Beobachtungen zur Verfügung standen. Im Folgenden stelle ich die Angaben über Winkel und optische Verhältnisse des Dichinolylins (B_4B_4), welche ich Hrn. Dr. R. Brauns verdanke, neben die von Brezina in Bezug auf α-Dichinolylin gemachten Beobachtungen.



Die an beiden Verbindungen beobachteten Krystallformen sind dieselben: *c* (001); *m* (110); *d* (201).

Krystallsystem: Monoklin.

Winkel	Dichinolylin B_4B_4 Brauns	α-Dichinolylin Brezina
001 : 110	71° 30′ *	70° 55′
001 : 20$\bar{1}$	76° 45′ *	79° 17′
110 : $\bar{1}$10	81° 32′ (ber.)	75° 38′
201 : $\bar{1}$10	52° 0′	58° 12′
∠ *y*	127° 0′ *	—
β	65° 14′	70° 2′
	Axenebene, die Symmetrieebene. Auf *d* im convergenten, polarisirten Licht Austritt einer excentrischen Axe zu erkennen.	Axenebene, die Symmetrieebene. Bisectrix nahe senkrecht *c*.
Axenverhältnis: *a* : *b* : *c*	1.33 : 1 : 1.05	1.37 : 1 : 1.32

Aus dem Vergleich der beiden Beobachtungsreihen ergibt sich ein Beweis für die Verschiedenheit der beiden Dichinolyline.

Ein weiterer Beweis ergibt sich aus dem Verhalten der Basen gegen Jodmethyl. Oben wurde schon gesagt, dass der Nachweis, dass Weidel's Base auch Verbindungen mit zwei Alkylhalogenen eingehe,

noch zu liefern sei, ich versuchte einen solchen, um eventuell auch die entstehenden Produkte näher mit den entsprechenden des Dichinolylins ($B_4 B_4$) zu vergleichen.

Das α-Dichinolylin stellte ich aus Chinolin nach Weidel's Vorschrift dar; nur habe ich das Natrium nach und nach in das erwärmte Chinolin eingetragen, um zu hohe Temperatursteigerung zu vermeiden, welche zweimal die Operation missglücken liess, obwohl ich den Kolben mit dem Reaktionsgemisch bei Beginn der Reaktion aus dem erhitzten Oelbad herausnahm. Auch unterliess ich eine Destillation des Reaktionsprodukts und zog Krystallisation aus Alkohol vor; die Base liess sich leicht durch Kochen mit Thierkohle in alkoholischer Lösung beinahe farblos gewinnen.

Bei der Untersuchung der Einwirkung von Jodmethyl und Jodäthyl auf Weidel's α-Dichinolylin ergab sich, dass dieses mit einem grossen Ueberschuss von Jodmethyl oder Jodäthyl mehrere Stunden im kochenden Wasserbad erhitzt Verbindungen der Formel $C_{18}H_{12}N_2 . CH_3J$ resp. $C_{18}H_{12}N_2 . C_2H_5J$ liefert; Verbindungen mit zwei Molekülen Alkyljodid wurden nicht erhalten.

Für die Analyse wurde der Rohrinhalt nach Verdampfen des überschüssigen Alkyljodids aus heissem Wasser umkrystallisirt und die lufttrockene Verbindung analysirt. Die Jodmethylverbindung krystallisirt in kleinen gelben Krystallen, die Jodäthylverbindung in sehr schönen glänzenden gelben Nadeln, beide sind in Wasser schwer löslich.

0.2803 g Jodmethylverbindung geben 0.1649 AgJ,

Ber. für $C_{18}H_{12}N_2 . CH_3J$		Gefunden
J	31.91	31.79 pCt.

0.3377 g Jodäthylverbindung geben 0.1875 AgJ,

Ber. für $C_{18}H_{12}N_2 . C_2H_5J$		Gefunden
J	30.82	30.00 pCt.

Hiermit dürfte die Frage entschieden sein: es liegen thatsächlich zwei isomere Dichinolyline vor.

Auch Herr Ostermayer wird dem wohl jetzt beitimmen, obwohl er sich ausdrücklish gegen die »Illusion« verwahrte, dass die beiden auf verschiedenen Wegen erhaltenen Basen nicht identisch seien. Ob meine Vermuthung, dass im α-Dichinolylin die beiden Chinolinreste durch Affinitäten des Pyridinringes zusammengehalten sind, unberechigt ist, müssen spätere Untersuchungen entscheiden.

594. W. Roser: Ueber Phtalylderivate. II.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 27. November.)

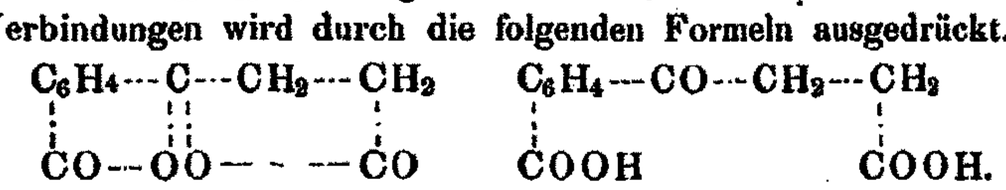
Gelegentlich der Darstellung des Aethindiphtalyls aus Phtalsäureanhydrid und Bernsteinsäure nach Gabriel beobachtete ich, dass jenes nicht das einzige Reaktionsprodukt ist, jedoch in grösster Menge entsteht.

Gabriel erhitzte 3 Theile Phtalsäureanhydrid, 3 Theile Bernsteinsäure und 1 Theil Natriumacetat gelinde; bei Einhaltung der gleichen Mengenverhältnisse erwärmte ich die sorgfältig gemischte Masse im Oelbade auf 240—250° während einer Stunde; bei 200° tritt noch keine Reaktion ein. Das Reaktionsprodukt wurde zuerst mit Wasser ausgekocht, welches eine beim Erkalten krystallisirende Verbindung $C_{11}H_8O_4$, welche ich als Doppellacton bezeichne, aufnimmt. Sodann wurde zur Entfernung einer geringen Menge eines braunen Nebenprodukts mit Alkohol ausgekocht, bis derselbe nur noch hellgelb gefärbt blieb. Der gelbe, in Alkohol beinahe unlösliche krystallinische Rückstand wurde sodann in kochendem Nitrobenzol aufgelöst; aus diesem krystallisiren zuerst die gelben Nadeln des von Gabriel beschriebenen Aethindiphtalyl, welchem sich bei weiterem Erkalten rothe Nadeln beimischen. Um diese zu trennen, wurde noch warm filtrirt und solche fractionirte Krystallisation zur vollständigen Abscheidung des Aethindiphtalyls einigemale wiederholt. Die später krystallisirenden Partieen wurden mit den im Nitrobenzol gelöst bleibenden vereinigt, sie bestehen noch mindestens aus dem Gemenge zweier neuer Verbindungen. Eine Trennung derselben durch Krystallisation aus Nitrobenzol oder Eisessig wurde vergebens versucht, da immer rothe und gelbe Nadeln gemischt krystallisirten.

Im Anilin fand sich ein Lösungsmittel, welches eine Reindarstellung der rothen Verbindung leicht gelingen lässt, in der Siedehitze löst es das Gemenge auf und beim Erkalten scheiden sich die rothen Nadeln des Isoäthindiphtalyls $C_{18}H_{10}O_4$ aus, während, die gelben Produkte in Anilinverbindungen übergeführt, in Lösung bleiben; die letzteren wurden noch nicht näher untersucht.

Ich gehe nun zur Beschreibung der als Doppellacton und Isoäthindiphtalyl erwähnten Verbindungen und ihrer Derivate über.

Das Doppellacton $C_{11}H_8O_4$ kann in eine zweibasische Ketonsäure $C_{11}H_{10}O_5$ übergeführt werden; die Constitution der beiden Verbindungen wird durch die folgenden Formeln ausgedrückt.



Doppellacton β-Benzoylpropion-o-carbonsäure.

Das Doppellacton $C_{11}H_8O_4$ besteht, durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt, aus feinen glänzenden Nadeln, welche bei 120° schmelzen und sich gegen 240° zersetzen. Aus den Analysen folgt die Zusammensetzung $C_{11}H_8O_4$.

	Berechnet	Gefunden		
C	64.70	64.26	64.43	pCt.
H	3.92	4.07	4.04	»

In kaltem Wasser ist die Verbindung wenig löslich, sehr leicht in heissem Alkohol; sie schmeckt nicht sauer und ihre Lösung röthet blaues Lakmuspapier nicht.

Kocht man die Verbindung mit Wasser, mit Carbonaten oder Alkalien, so entsteht eine zweibasische Säure $C_{11}H_{10}O_5$ respective deren Salze. Die durch Kochen des Doppellactons mit Wasser erhaltene Lösung hinterlässt beim Eindunsten einen Syrup, welcher nur langsam warzenförmige Krystallaggregate absetzt, Reiben mit einem Glasstab lässt den Syrup porcellanartig erstarren; in Wasser ist der Syrup leicht löslich; nimmt man ihn in Aether auf und setzt Petroleumäther zu, bis bleibende Trübung eintritt, so scheiden sich an den Gefässwänden kleine glänzende sechsseitige Prismen mit schiefer Endfläche aus, welche bei 137° schmelzen. Die Analyse derselben erweist die Formel $C_{11}H_{10}O_5$.

	Berechnet	Gefunden	
C	59.45	59.23	pCt.
H	4.54	4.37	»

In Wasser und Alkohol ist diese als β-Benzoylpropion-o-carbonsäure zu bezeichnende Säure leicht löslich.

Erwärmt man die noch syrupförmige Säure längere Zeit auf dem Wasserbad und setzt dann Wasser zu, so scheidet sich eine krystallinische Verbindung ab, welche sich nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser durch Krystallform und Schmelzpunkt (120°) als das Doppellacton zu erkennen giebt. Die zweibasische Ketonsäure verwandelt sich demnach leicht wieder in das Doppellacton.

Das Doppellacton löst sich in Ammoniak farblos auf, erwärmt man aber, so färbt sich die Lösung schön violet; kocht man längere Zeit, so ändert sich die Farbe in Roth. Säuren fällen aus der Lösung eine in Nadeln krystallisirende Verbindung, welche Stickstoff enthält und vermuthlich der Phtalimidylessigsäure entspricht. Aus der sauren Lösung wird durch Aether β-Benzoylpropion-o-carbonsäure ausgezogen.

Das Calciumsalz der β-Benzoylpropion-o-carbonsäure durch längeres Kochen des Doppelacetons mit Calciumcarbonat erhalten, scheidet sich beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung aus, wird beim Erkalten derselben aber wieder gelöst; durch Alkohol gefällt ist es ein weisses glanzloses Pulver.

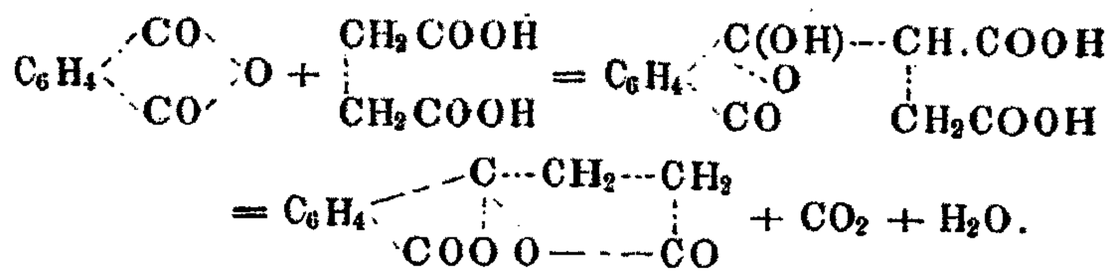
Die Analyse der lufttrocknen Verbindung ergab 14.34 pCt. Calcium, die Formel $C_{11}O_5H_8Ca$ verlangt 15.38 pCt. Calcium.

Das **Baryumsalz** der Säure auf gleiche Weise dargestellt, ist in Wasser schwer löslich. Es krystallisirt in kleinen glänzenden Krystallen. Die Analyse ergab 38.36 pCt. Baryum, für die Zusammensetzung $C_{11}H_8O_5Ba$ berechnet man 38.37 pC. Baryum.

Durch Umsetzung des Calciumsalzes mit Silbernitrat wird das **Silbersalz** als ein in Wasser unlösliches, auch beim Erwärmen beständiges, weisses Pulver erhalten. Die Analyse beweist die Zusammensetzung $C_{11}O_5H_8Ag_2$.

	Gefunden	Berechnet
Ag	49.14	49.51 pCt.

Die **Entstehung** der neutralen Verbindung, des **Doppellactons**, aus Phtalsäureanhydrid und Bernsteinsäure muss durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:



Es findet zuerst einfache Addition der beiden Moleküle statt, dann Lactonbildung unter Austritt von Wasser, und schliesslich Kohlensäureabspaltung. Die erste und zweite Reaktionsphase entspricht ganz der von **Jayns**[1]) beobachteten Bildung der Phenylparaconsäure aus Benzaldehyd und Bernsteinsäure, während diese aber dann Phenylcrotonsäure liefert, entsteht in jenem Fall das Doppellacton, indem sich das Carboxyl abspaltet.

Lactone, welche zweimal den Lactonring enthalten, sind schon mehrfach bekannt, so das Nonodilacton aus Diäthylmalonsäure (**Hjelt**), das Pulvinsäureanhydrid (**Spiegel**) und das Dilacton aus der Dibenzoylbernsteinsäure (**Baeyer** und **Perkin**); das vorliegende Doppellacton weicht von jenen ab und seine **Eigenthümlichkeit** beruht darin, dass die beiden alkoholischen Hydroxyle in der dem Doppellacton zu Grunde liegenden Säure an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind.

Nicht unberechtigt scheint mir die Annahme, dass in der wässerigen Lösung und dem Syrup der *β*-**Benzoylpropion-*o*-carbonsäure** die Dioxysäure

$$C_6H_4 \begin{cases} C(OH)_2CH_2CH_2COOH \\ COOH \end{cases}$$

[1]) Ann. Chem. Pharm. 216, 94.

vorhanden ist, nur dann ist wenigstens die Rückbildung des Doppellactons leicht verständlich.

Die Reduktion des Doppellactons resp. der β-Benzoylpropion-*o*-carbonsäure führt zu der Phtalid-β-propionsäure und der γ-Phenylbutter-*o*-carbonsäure; über die letztere behalte ich mir spätere Mittheilung vor.

Die Phtalid-β-propionsäure entsteht, wenn das Doppellacton in Alkali gelöst in der Kälte mit Natriumamalgam behandelt wird; Salzsäure fällt aus der Lösung ein bald erstarrendes Oel. Aus Wasser erhält man beim Umkrystallisiren dünne, perlmutterglänzende Blätter, welche bei 121° schmelzen. Die Analyse erwies die Zusammensetzung $C_{11}H_{10}O_4$.

	Berechnet	Gefunden
C	64.07	64.09 pCt.
H	4.85	5.02 »

In heissem Wasser ist die Phtalid-β-propionsäure leicht löslich, aus concentrirter Lösung scheidet sie sich geschmolzen aus; in Alkohol und Aether ist sie auch leicht löslich. Mit den Carbonaten der Erdalkalien gekocht, liefert sie nach der Formel $C_{11}O_4H_9M$ zusammengesetzte Salze.

Die durch andauerndes Kochen der Säure mit Calcium und Baryumcarbonat dargestellten Calcium- und Baryumsalze der Phtalid-β-propionsäure sind sehr leicht löslich in Wasser und nicht krystallisirbar. Durch Umsetzung derselben mit Silbernitrat erhält man das Silbersalz $C_{11}O_4H_9Ag$ (gefunden 34.61 pCt. Ag, berechnet 34.50 pCt. Ag), welches auch in kaltem Wasser ziemlich löslich ist.

Zur Darstellung eines Salzes der zweibasischen Säure

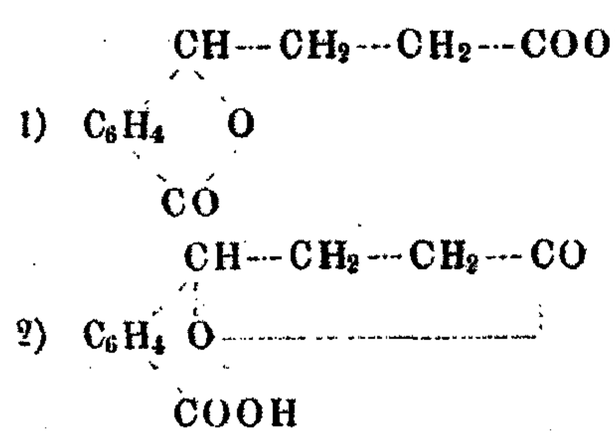
$$C_6H_4<\begin{matrix}CH(OH)CH_2CH_2COOH\\COOH\end{matrix}$$

wurde die Phtalid-β-propionsäure mit einem Ueberschuss an Barythydrat längere Zeit gekocht und der letztere durch Kohlensäure in der Wärme gefällt. Beim Eindampfen der Lösung wurde dieselbe wieder alkalisch, was sich nach erneuter Sättigung mit Kohlensäure wiederholte. Dies veranlasste mich, die Lösung der Phtalidpropionsäure nach dem Kochen mit überschüssigem Barythydrat in der Kälte mit Kohlensäure zu sättigen, die Lösung im Vacuum über Schwefelsäure zu verdunsten und den Rückstand mit Wasser aufzunehmen. Die so von überschüssigem Barythydrat befreite Lösung gab mit Silbernitrat einen Niederschlag des schwer löslichen Silbersalzes $C_{11}O_5H_{10}Ag_2$ (gefunden 49.04 pCt. Ag, berechnet 49.31 pCt. Ag).

Nach dem eben Mitgetheilten zeigt sich bei dem Baryumsalz der zweibasischen Oxysäure dieselbe Unbeständigkeit, auf welche ich schon bei den Alkalisalzen der Diaterebinsäure und Dia-

terebilensäure[1]) aufmerksam gemacht habe. Die Salze spalten das Hydrat der Base ab, wie die Oxysäuren Wasser unter Schliessung des Lactonrings; oder soll man eine primäre Dissociation der Salze in freie Säure und Base annehmen?

Was die Constitution der Phtalid-β-propionsäure anbetrifft, so wird dieselbe durch eine der folgenden Formeln ausgedrückt, je nachdem das eine oder andere Carboxyl mit dem Hydroxyl den Lactonring schliesst:



Der zweiten Formel würde die gewählte Benennung nicht entsprechen, eine Entscheidung zwischen dieser oder jener Constitution ist noch nicht möglich, jedoch halte ich die erstere für wahrscheinlicher.

Das Isoäthindiphtalyl, $C_{18}H_{10}O_4$, dessen Reindarstellung aus dem beim Erhitzen der Bernsteinsäure mit Phtalsäureanhydrid und Natriumacetat entstehenden Produkt schon oben beschrieben wurde, ist unlöslich in Wasser und Alkohol, leicht löslich in kochendem Nitrobenzol und Anilin, weniger leicht in Eisessig. Aus den Lösungsmitteln krystallisirt die Verbindung in schönen rothen Nadeln mit grünem Flächenglanz, welche bei 280° noch nicht schmelzen. Aus der Elementaranlyse ergiebt sich die Zusammensetzung $C_{18}H_{10}O_4$.

	Berechnet	Gefunden		
C	74.48	73.89	74.44	pCt.
H	3.48	3.58	3.68	»

Das Isoäthindiphtalyl hat schwach saure Eigenschaften, mit Alkali gekocht geht es schwer in Lösung unter Violettfärbung und beim Erkalten scheiden sich dunkelviolette Salze aus, welche jedoch schon durch Wasser wieder zersetzt werden. Auch alkoholische Kalilösungen führt bei andauerndem Kochen nur zur Bildung dieses nicht rein zu erhaltenden Salzes. Säuren scheiden aus dem Salz die ursprüngliche Verbindung in rothen Flocken ab, welche auf einem Filter gesammelt allmälig wieder in kleine glänzende Nadeln übergehen.

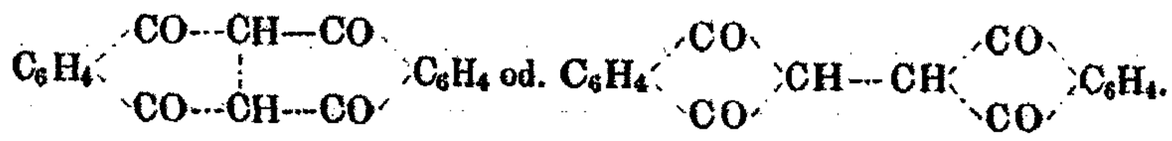
Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid wirken nicht auf das Isoäthindiphtalyl ein. Concentrirte Schwefelsäure löst die Verbindung

[1]) Diese Berichte XV, 297.

mit schön rother Färbung. Rauchende Salpetersäure löst die Verbindung beim Erwärmen und Wasser fällt ein hellgelbes flockiges Produkt, welches beim Umkrystallisiren aus Essigsäure das Isoäthindiphtalyl zurückgeliefert.

Phenylhydrazin in alkoholischer oder essigsaurer Lösung ist ohne Einwirkung auf Isoäthindiphtalyl.

Die schwach sauren Eigenschaften schliessen das Vorhandensein eines Carboxyls im Isoäthindiphtalyl aus, auch ein Hydroxyl dürfte nicht vorhanden sein, da keine Acetylverbindung zu erhalten ist; für die Erklärung des Vermögens, Salze zu bilden, bleibt noch die Annahme eines Methins oder Methylens neben Carboxylen, wie im Acetessig- oder Malonsäureäther und ihren Derivaten. In Anbetracht der Entstehungsweise ist eine der folgenden Constitutionsformeln nicht unwahrscheinlich



Nach diesen erscheint die Verbindung als ein complicirtes Keton, es gelang mir jedoch nicht, dasselbe in eine Hydrazinverbindung überzuführen.

Die Einwirkung von Jodwasserstoff und Phosphor auf das Isoäthindiphtalyl führt zu gut charakterisirten Verbindungen, deren Untersuchung mir jedoch noch nicht möglich war, weil das Isoäthindiphtalyl nur in sehr geringer Menge, ungefähr ein Procent des angewandten Phtalsäureanhydrids, entsteht.

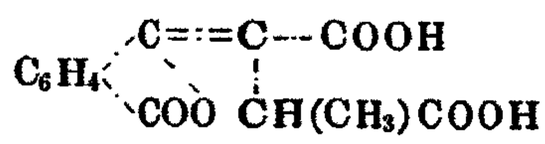
---

595. W. Roser: Ueber Phtalylderivate. III.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 27. November.)

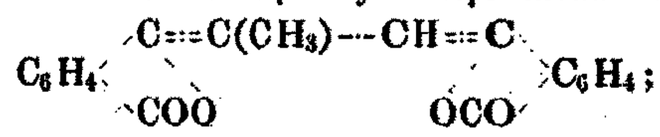
Folgende Erwägungen veranlassten mich die Condensation des Phtalsäureanhydrids mit Pyroweinsäure zu untersuchen. Ich erwartete dabei die Bildung einer Säure



(das in der vorstehenden Mittheilung beschriebene Doppellacton war mir noch nicht bekannt), welche dann vielleicht eine Umwandlung in ein Naphtalinderivat, der α-Naphtolbildung aus Isophenylcrotonsäure

entsprechend, zuliess. Dabei wurde angenommen, dass nur ein Molekül Phtalsäureanhydrid in die Pyroweinsäure eingreife, weil nur eine Methylengruppe in derselben vorhanden ist.

Erhitzt man Phtalsäureanhydrid (3 Th.) mit Pyroweinsäure (3 Th.) und Natriumacetat (1 Th.) auf 240—250°, so entsteht als Hauptreaktionsprodukt eine dem Aethindiphtalyl entsprechende Verbindung



diese ist in heissem Alkohol löslich und wird passend aus einem Gemisch von Alkohol und Nitrobenzol umkrystallisirt; man erhält sie in Form feiner, gelber Nadeln, welche bei 280° noch nicht schmelzen.

Aus der Analyse folgt die Formel $C_{19}H_{12}O_4$.

	Berechnet	Gefunden
C	75.00	75.03 pCt.
H	3.08	3.77 »

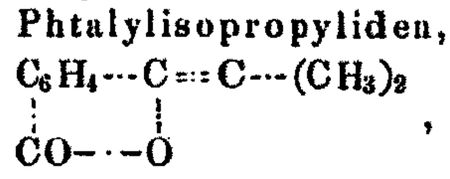
Als dies Diphtalylpropin in grösserer Menge dargestellt werden sollte, stieg die Temperatur im Oelbad aus Versehen bis auf 290° und aus der Reaktionsmasse nahm, nach dem Auskochen mit Wasser, Alkohol eine ziemliche Menge einer leicht löslichen Verbindung auf, welche beim Abdunsten desselben in feinen, weissen Nadeln krystallisirt; aus der dickflüssigen, dunkel gefärbten Mutterlauge konnte noch mehr derselben Verbindung durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen werden.

Die Analyse ergab die Formel $C_{11}H_{10}O_2$.

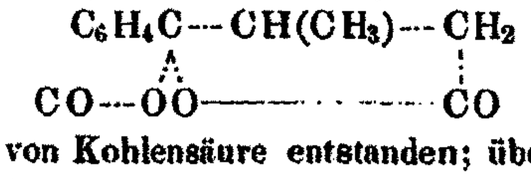
	Berechnet	Gefunden
C	75.80	75.78 pCt.
H	5.74	5.72 »

Die Verbindung ist in kaltem Wasser unlöslich, wenig löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol; sie schmilzt bei 96° und ist wenig mit Wasserdämpfen flüchtig.

Es liegt hier das Phtalylisopropyliden,



vor, welches schon Gabriel [1]) aus Phtalsäureanhydrid und Isobuttersäureanhydrid erhalten hat; es ist sehr wahrscheinlich aus einer dem oben beschriebenen Doppellacton entsprechenden Verbindung



durch Abspaltung von Kohlensäure entstanden; über diese Verbindung hoffe ich später nähere Mittheilung machen zu können.

[1]) Diese Berichte XI, 1678.

Das Phtalylisopropyliden geht beim Kochen mit Kalilauge, der etwas Alkohol zugesetzt wurde, leicht in Lösung unter Bildung einer Säure. Beim Concentriren der alkalischen Lösung scheidet sich ein Oel ab, welches beim Erkalten schnell krystallinisch erstarrt; es besteht aus dem Kalisalz der neuen Säure. Durch Salzsäure zersetzt, liefert es ein Oel, welches bald fest wird; durch Umkrystallisiren aus Wasser erhält man zu Blättern vereinigte Nadeln, welche bei 120 bis 121° schmelzen. Die Analyse erweist die Zusammensetzung $C_{11}H_{12}O_3$:

	Berechnet	Gefunden
C	68.74	68.43 pCt.
H	6.25	6.22 »

Die Säure besitzt die Constitution

$$C_6H_4 \begin{cases} COCH(CH_3)_2 \\ COOH \end{cases}$$

und ist als Benzoylisopropyl-*o*-carbonsäure zu bezeichnen.

Durch Reduktion der Benzoylisopropyl-*o*-carbonsäure in alkalischer Lösung mit Natriumanalysen erhält man eine flüssige in Wasser wenig lösliche Verbindung, welche als Phtalidiisopropyl

$$\begin{array}{l} C_6H_4 \cdots CH \cdots CH = (CH_3)_2 \\ \quad\;\; \vdots \qquad\;\; \vdots \\ \quad\;\; CO \cdots O \end{array}$$

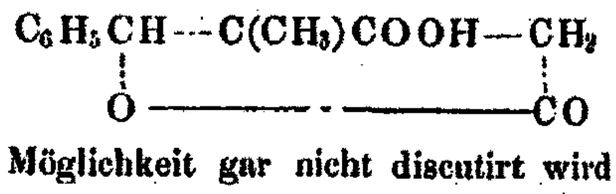
anzusprechen ist. Dieses ist mit Wasserdampf leicht flüssig und man wird nicht fehlgehen, wenn man dieselbe Eigenschaft auch bei seinem Homologen, dem Phtalid, voraussetzt.

Aus der beobachteten Bildung des Phtalylisopropyliden lassen sich nun einige interessante Schlüsse ziehen; es folgt daraus, dass die Voraussetzung, das Phtalyl werde in die Methylengruppe der Brenzweinsäure eingreifen, gar nicht richtig ist, denn in diesem Fall hätte man nicht Phtalylisopropyliden, sondern ein isomeres Phtalylpropyliden erhalten müssen

$$\begin{array}{l} C_6H_4C = CH \,.\, \underline{COOH} \cdots CH\boxed{COOH} \\ \qquad\;\; \vdots \qquad\qquad\qquad\qquad \vdots \\ CO \cdots O \qquad\qquad\qquad\qquad CH_3 \end{array}$$

In der That liegt, nachdem wir aus Fittig's Untersuchungen wissen, dass bei der Perkin'schen Reaktion immer eine einfache Addition der zu condensirenden Moleküle stattfindet, — die von Gabriel entdeckten Condensationen mit Phtalsäureanhydrid sind ein der Perkin-schen Reaktion ganz analoger Vorgang — auch gar kein Grund vor für die oben gemachte Annahme, im Gegentheil musste wahrscheinlich das Methin der Pyroweinsäure bei der Vereinigung der beiden Moleküle betheiligt sein, weil die einzelstehenden Wasserstoffatome allgemein reaktionsfähiger erscheinen.

Die gleichen Erwägungen auf die Condensation zwischen Benzaldehyd und Pyroweinsäure angewandt, führen dann zu der Frage, ob der von Penfield[1]) erhaltenen Phenylhomoparaconsäure nicht die Constitution



zukommt, deren Möglichkeit gar nicht discutirt wird; der aus dieser entstehende Kohlenwasserstoff müsste dann allerdings wohl identisch sein mit dem β-Butenylbenzol, welches auch aus Benzaldehyd und Isobuttersäure entsteht und aus der beobachteten Siedepunktsdifferenz der auf den beiden Wegen erhaltenen Kohlenwasserstoffe könnte man vielleicht die Berechtigung der von Penfield gewählten Formel herleiten.

---

596. Victor Meyer und Otto Stadler: Zur Kenntniss der Thiophengruppe.

(Eingegangen am 27. November.)

Es ist eine vielen Chemikern wohlbekannte Erscheinung — wie wir glauben, wurde sie zuerst von Hrn. Prof. A. W. Hofmann in seinen Vorlesungen demonstrirt —, dass käufliches Dinitrobenzol, in Alkohol gelöst und mit einem Tropfen Kalilösung versetzt, die Farbe einer verdünnten Fuchsinlösung annimmt. Wir haben jüngst die Ursache dieser, bis jetzt unerklärten Erscheinung aufgefunden und erlauben uns, über die bezüglichen Versuche im Folgenden kurz zu berichten.

Ueber einige Farbenreaktionen von Benzol- und Thiophenderivaten.

Die kürzlich von uns beschriebenen Nitroderivate des Thiophens schienen uns besonders darum Interesse zu verdienen, weil sie die Aussicht auf Gewinnung von anilinartigen Körpern der Thiophenreihe eröffneten. Auffallender Weise bietet die Reduction Schwierigkeiten. Obwohl wir die verschiedensten Reduktionsmittel, wie Zinn und Salzsäure, Zinnchlorür und Salzsäure, Eisenvitriol und Ammoniak, Schwefel-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 216, 119.

ammonium, Natriumamalgam, Zinkstaub und Essigsäure, Zinkstaub und Ammoniak u. s. w. in Anwendung brachten, ist es uns bisher nicht gelungen, das Nitrothiophen in ein Amidoderivat zu verwandeln. Es trat zwar äusserst heftige Reaktion ein, die aber zu vollständiger Zerstörung, zuweilen unter Schwefelwasserstoffabspaltung, führte. Wir führen indess die Versuche fort, von denen wir uns trotzdem noch den gewünschten Erfolg versprechen.

Wenn wir nun auch die einfache Base, welche in der Chemie der Anilinfarben grundlegende Bedeutung hat, in der Thiophenreihe noch nicht erhalten konnten, so sind wir doch, durch die Darstellung der Nitrokörper, schon in den Besitz von Körpern gelangt, welche in ähnlicher Weise chromogenen Charakter haben wie in der Benzolreihe das Amin. Wenn dies auch kaum vorauszusehen war, so ist es doch keineswegs unerklärlich. Bedenkt man nämlich, dass das Thiophen und seine Homologen in viel höherem Maasse farbenerzeugende Kraft besitzen, als die Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe — sind doch all die Farbenreaktionen, welche bis vor Kurzem dem Benzol, Toluol u. s. w. zugeschrieben wurden, als von Thiophenen herrührend, erkannt worden — so wird man es begreiflich finden, dass in der Thiophenreihe schon der erste Schritt, die Nitrirung, zu Körpern führt, welche in ähnlicher Art zur Farbbildung geneigt sind, wie die aromatischen Basen, die aus den Kohlenwasserstoffen erst durch zwei Operationen, nämlich durch Nitrirung und Amidirung entstehen.

Es möge gestattet sein, im Folgenden einige derartige Reaktionen der nitrirten Thiophene auszuführen.

Wie schon neulich erwähnt, hat das Mononitrothiophen die Eigenthümlichkeit, sich am Lichte rasch roth zu färben. Mit wässerigen Alkalien gekocht, die es in der Kälte nicht aufnehmen, geht es mit tief braunrother Färbung in Lösung. In ausgezeichneter Weise aber veranlasst dasselbe Farbenerscheinungen, wenn man es in Gestalt seiner Sulfosäure der Reduktion unterwirft. Mononitrothiophen löst sich nämlich in rauchender Schwefelsäure leicht unter Bildung einer gut charakteristischen Sulfosäure auf, deren Salze, zumal das Kalium- und das Ammoniumsalz, durch Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet sind. Als wir diese Nitrosulfosäure mit Schwefelammonium reducirten, machten wir die Beobachtung, dass im ersten Moment der Einwirkung eine fuchsinrothe Lösung entstand, deren Farbe erst bei längerer Einwirkung von Schwefelammonium verschwand. In prächtiger Weise lässt sich die Erscheinung fixiren, wenn man ein mit Nitrothiophensulfosäure getränktes Fliesspapier feucht über eine Schwefelammonium enthaltende Schaale breitet. Nach wenigen Minuten hat, unter dem Einfluss der Schwefelammoniumdämpfe, das Papier eine tiefrothe Farbe angenommen.

Von weit grösserer Schönheit aber, als die beschriebenen Erscheinungen, ist eine Reaktion, welche das Binitrothiophen zeigt. Löst man dasselbe nämlich in Alkohol und fügt zu der Flüssigkeit einen Tropfen Kalilösung (nicht mehr), so erhält man eine dunkelroth gefärbte Lösung von glänzender Schönheit, welche in dünnen Schichten an den Glaswandungen einen intensiv violetten Schimmer zeigt. Ueberschuss von Alkali sowie von Säure hebt die Färbung auf, welche indess bei vorsichtiger Neutralisation zurückkehrt und auf der Bildung eines Kaliumsalzes beruht. Durch Ausfällung mittelst Aether in Substanz isolirt, bildet dasselbe einen dunkelviolett, rothen Firniss, der sich in Alkohol mit der beschriebenen Farbe wieder löst. Das entsprechende Silbersalz, durch Fällung mit Silbernitrat aus dem Kaliumsalz erhalten, ist ein schön rothbraunes, explosives Pulver, das beim Zersetzen mit Salzsäure wieder Dinitrothiophen liefert.

Die Farbenreaktion, welche das Dinitrothiophen mit Kali zeigt, ist es nun, welche uns veranlasst, über die beobachteten Erscheinungen schon heute zu berichten, da sie die Erklärung für die eingangs erwähnte Farbenreaktion des Dinitrobenzols liefert.

Löst man käufliches Dinitrobenzol in Alkohol und fügt einen Tropfen Alkali hinzu, so entsteht eine Färbung, deren Vergleichung mit derjenigen des Dinitrothiophens uns keinen Augenblick bezweifeln liess, dass es sich in beiden Fällen um dieselbe Reaktion handelt, die indessen beim Dinitrobenzol ungleich schwächer auftritt, weil sie hier nur durch Spuren von beigemengtem Thiophenderivat veranlasst wird. Obwohl das käufliche Dinitrobenzol, welches ja stets aus gewöhnlichem Theerbenzol dargestellt wird, die Reaktion meist in recht hübscher Weise giebt, konnten wir uns doch leicht überzeugen, dass ein Dinitrobenzol, das wir aus inaktivem (thiophenfreiem) Benzol bereitet hatten, in alkoholischer Lösung mit Alkali absolut farblos bleibt.

Wie für das Dinitrobenzol, so giebt die beschriebene Reaktion auch für das Mononitrobenzol ein Mittel an die Hand, um zu erkennen, ob dasselbe aus reinem oder aus thiophen-haltigem Benzol bereitet ist. Käufliches Nitrobenzol, in alkoholischer Lösung mit einem Tropfen Alkali versetzt, giebt stets die Reaktion, während Nitrobenzol, das wir uns selbst aus thiophen-freiem Material bereiteten, sich völlig negativ verhielt. Es unterliegt darnach keinem Zweifel, dass das käufliche Nitrobenzol Spuren von Dinitrothiophen enthält, welche — auf gewöhnliche Weise nicht nachweisbar, — doch durch die Reaktion mit Alkohol und Kali leicht erkannt werden können.

Zürich, November 1884.

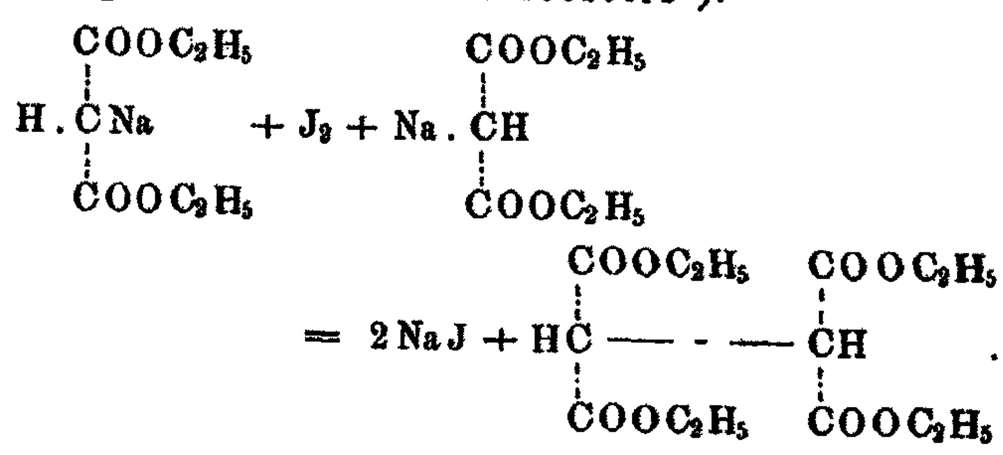
597. C. A. Bischoff und C. Rach: Beiträge zur Kenntniss des Acetylentetracarbonsäureesters.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 26. November.)

Darstellung des Acetylentetracarbonsäureesters [1]).

2.3 g Natrium wurden in absolutem Alkohol gelöst, zur erkalteten Lösung 16 g Malonsäureester zugefügt und die klare Flüssigkeit mit Aether bis zur beginnenden Trübung versetzt. Dann wurden 12.7 g Jod, in Aether gelöst, zufliessen gelassen; durch kräftiges Umschütteln wurde Entfärbung der ganzen Jodmenge bewirkt. Hierauf wurde durch Wasser das Jodnatrium ausgezogen, die ätherische Schicht mit verdünnter Natriumthiosulfatlösung geschüttelt, dann geschieden, getrocknet und auf dem Wasserbade eingedampft. Das hinterbleibende Oel erstarrte zu farblosen, bis zu 5 cm langen Prismen, welche sich als reiner Acetylentetracarbonsäureester mit dem Schmelzpunkt 76° C. erwiesen. Oelige Produkte und Jodoform traten niemals auf. Die Ausbeute war nahezu quantitativ, der Vorgang also analog der Bildung des Diacetsuccinsäureesters [2]):

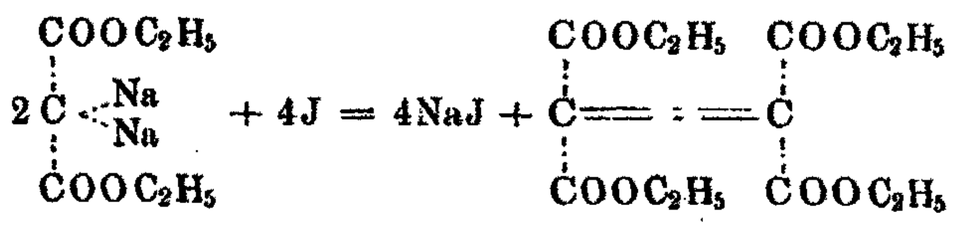


Darstellung des Dicarbintetracarbonsäureesters.

4.6 g Natrium in alkoholischer Lösung mit 16 g Malonsäureester versetzt, schieden eine breiig-gallertige Masse aus. Dieselbe entfärbte ätherische Jodlösung sofort, jedoch wurden von 25.4 g Jod ungefähr 1.5 g nicht mehr umgesetzt. Die, wie oben angegeben, gereinigte Reaktionsmasse erstarrte zu farblosen Krystallen, welche den Schmelzpunkt 54° zeigten. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Aether wurden dieselben geschieden in zuerst sich ausscheidenden Acetylen-

[1]) C. A. Bischoff, diese Berichte XVI, 1046.
[2]) G. Harrow, Inauguraldissertation Würzburg 1878.

tetracarbonsäureester (lange Prismen, Fp. 76°) und kurze, dicke, vier- und sechsseitige Prismen, welche den Schmelzpunkt 56° zeigten und sich als reiner Dicarbintetracarbonsäureester erwiesen. Die Menge desselben betrug 12 g, die der ersten Krystallisation (Acetylentetracarbonsäureester) ungefähr 1 g. Die Trennung gelingt leicht, wenn man in dem Momente, wo die ätherische Lösung die charakteristischen Prismen des Dicarbinsäureesters auszuscheiden beginnt, in der Kälte filtrirt. Der Process, im Sinne der folgenden Gleichung verlaufend:



erscheint gegenüber allen bisher[1]) angegebenen Darstellungsmethoden des Esters, als am meisten geeignet zur Gewinnung grösserer Mengen desselben.

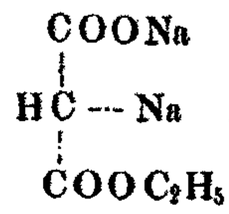
Dinatriummalonsäureester.

Die soeben beschriebene Reaktion liess es vermuthen, dass die beim Zusammengiessen von den 2 Molekülen Natriumäthylat und 1 Molekül Malonsäureester entsprechenden Mengen entstehende Ausscheidung den Dinatriummalonsäureester darstelle; wir stellten daher Versuche an, um denselben zu isoliren. Um überhaupt die Fällung zu erzielen, muss die Alkoholmenge eben hinreichen zur Lösung des Natriumäthylates. Die rasch durch Waschen mit Aether und Abpressen möglichst getrocknete Masse, welche nun ein feines, leichtes, weisses Pulver darstellt, konnte niemals zu völlig constantem Gewicht im Vacuum getrocknet werden. Als die Gewichtsabnahme im gleichen Zeitintervall anfing, gleich zu bleiben, ergaben Natriumbestimmungen 20.09 pCt. Natrium, während für $Na_2C.(COOC_2H_5)_2$ 22.5 pCt. sich berechnen. Beim weiteren Trocknen ergab sich für halbtägiges Stehen im Vacuum bei ungefähr 2 g Substanz ein jedesmaliger Gewichtsverlust von 2 bis 3 Milligrammen, was auf eine fortschreitende Zersetzung schliessen lässt. Dass der Dinatriummalonsäureester sich rasch weiter verändert, geht aus folgender Beobachtung hervor. Trennt man die erste Ausscheidung nicht von der Lösung, so erfolgt nach einigen Minuten von selbst Wiederauflösung; wird nun durch Aether eine Fällung hervorgerufen, so fällt ein feines weisses Pulver, welches sich leicht auf dem Filter mit Aether auswaschen und im Vacuum trocknen lässt.

---

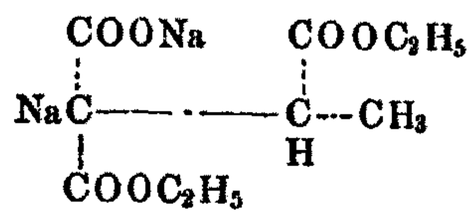
[1]) M. Conrad und M. Guthzeit, Ann. Chem. Pharm. 214, 76. Diese Berichte XVI, 2631.

Der Natriumgehalt betrug 26.4 pCt., derselbe entspricht der für die folgende Formel berechneten Menge: 26.1 pCt.:



Ist diese Annahme richtig, so kann man auf diesem Wege vermuthlich zu sauren Malonsäureestern gelangen, worüber zur Zeit Versuche angestellt werden. Durch Verseifen des Malonsäureesters mit sehr verdünnter, wässerig-alkoholischer Natriumhydratlösung im Verhältniss von 1 Molekül zu 1 Molekül konnte kein saurer Ester erhalten werden, sondern nach rasch in der Kälte eingetretener neutraler Reaktion der Lösung war die Hälfte des Esters in neutrales, malonsaures Salz übergegangen, aus welchem durch Ueberführung in das Bleisalz, Zerlegen desselben mit Salpetersäure, Ausziehen mit Aether die reine Säure vom Schmelzpunkt 132° dargestellt wurde.

Eine der beschriebenen Dinatriumverbindung analoge Substanz wurde erhalten durch kurzes Stehenlassen von 2.3 g Natrium, in Alkohol gelöst, mit 26 g Propenyltricarbonsäureester[1]) und darauf folgende Fällung mit Aether: Natrium gefunden in dem im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Präparate 16.3 pCt. und 16.1 pCt., berechnet 16.7 pCt. für



Diese leichte Zersetzung der Natriumverbindungen ist insofern bemerkenswerth als, wie wir später zeigen werden, der Eintritt negativer Gruppen dieselbe aufhebt, was übrigens schon A. Baeyer[2]) und Perkin beim Acetylentetracarbonsäureester beobachtet haben.

Substitutionsprodukte des Acetylentetracarbonsäureesters.

Dieselben können nunmehr auf drei verschiedenen Wegen erhalten werden:

a) durch direkte Einwirkung von organischen Halogenverbindungen auf die Natriumverbindungen des Acetylentetracarbonsäureesters bei höherer Temperatur;

---

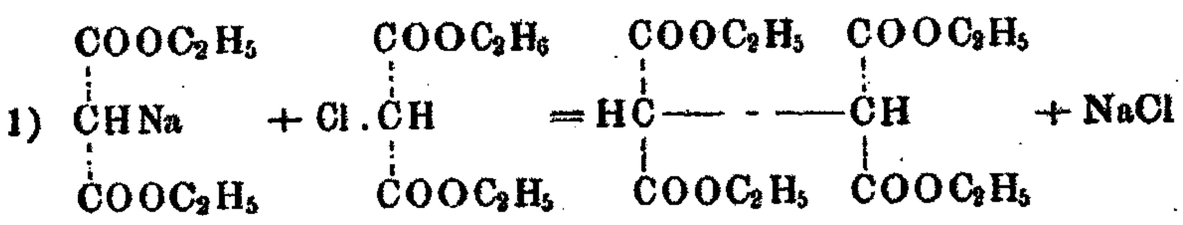
[1]) C. A. Bischoff, diese Berichte. Ann. Chem. Pharm. 214, 53.
[2]) Diese Berichte XVII, 449.

b) durch Einwirkung der Natriumverbindung eines monosubstituirten Malonsäureesters auf einen gechlorten Malonsäureester;

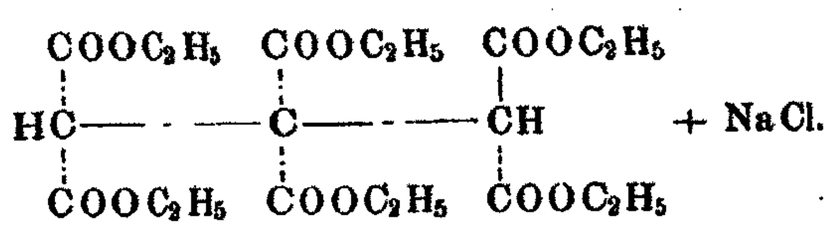
c) durch Einwirkung von Jod auf die ätherisch-alkoholischen Lösungen der citirten Natriumverbindungen.

Der Beweis für die sub a) zu registrirenden Reaktionen wurde von A. Baeyer und Perkin[1]) erbracht. Wir haben im Anschluss an die früher von M. Conrad und dem Einen[2]) von uns versuchte Einwirkung des Benzylchlorürs in alkoholischer Lösung noch die Reaktion zwischen Natriumacetylentetracarbonsäureester und Monochlormalonsäureester studirt.

Die in Reaktion gebrachten Mengenverhältnisse entsprechen folgenden Gleichungen:

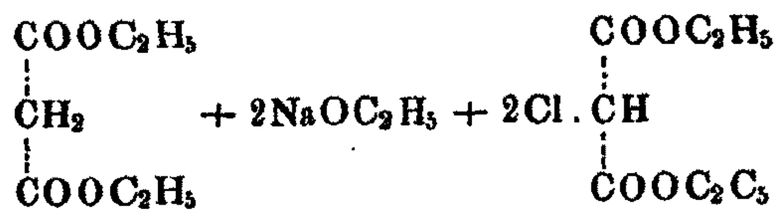


dazu $1\,NaOC_2H_5 + ClCH.(COOC_2H_5)_2$ sollte liefern



Statt des erwarteten Körpers wurde jedoch nur Binatriumacetylentetracarbonsäureester und unangegriffener Chlormalonsäureester erhalten nebst einer ganz geringen, in Wasser mit gelber Farbe sich lösenden Substanz, welche sich wie ein Indicator (mit Säuren farblos, mit Alkalien citronengelb) verhielt, aber nicht isolirt werden konnte.

2. Um die Natriumverbindung im nascirenden Zustande wirken zu lassen, wurden die folgender Gleichung entsprechenden Mengen der Ingredienzien zusammengebracht:



$$= 2\,NaCl + C_3H_2(COOC_2H_5)_6 + 2C_2H_6O.$$

Auch hier verlief die Reaktion wie die sub 1) beschriebene.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 449.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 214, 70.

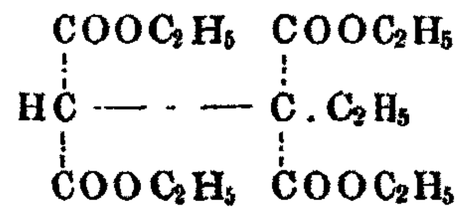
Die Hälfte des Chlormalonsäureesters wurde nach dreitägigem Kochen unangegriffen gefunden, daneben war in der wässrig-alkoholischen Lösung die einem Molekül entsprechende Menge Chlornatrium und die einem Atom Natrium entsprechende Menge als an Acetylenester gebunden vorhanden, was durch Titration mit Salzsäure und Silberlösung, sowie durch Natriumbestimmungen ermittelt wurde.

Angewandt wurden 16 g Malonsäureester, 4.6 g Natrium, 38.8 g Chlormalonsäureester in alkoholischer Lösung. Durch Behandeln mit Aether wurden nach dem Abdestilliren des Alkohols direkt gewonnen 20 g Acetylentetracarbonsäureester (sollten 21.2 g sein), aus der Mutterlauge circa 10 g Chlormalonsäureester destillirt (sollten 19.4 sein). Das in Aether Ungelöste wurde mit siedendem Alkohol ausgezogen. Der Rückstand betrug nach dem Trocknen bei 150° 6.58 g und war wesentlich Chlornatrium, woraus sich berechnet Na = 2.59 g, die geforderte Menge beträgt 2.3 g. Die alkoholische Lösung wurde mit Wasser versetzt und durch Titriren mit Normal-Salzsäure darin 2.39 g Natrium statt der erwarteten 2.3 g gefunden. Durch Ausziehen mit Aether wurden daraus noch circa 4 g Acetylenester und 2 g chlormalonsäureesterhaltiges Oel erhalten. Zur Bildung der auch hier auftretenden gelbfärbenden Substanz war daher nur ein minimer Theil des Ingredienzgemisches verbraucht worden.

Erwähnen wollen wir noch, dass wir das Auftreten von Dicarbintetracarbonsäureester, welcher nach dem oben mitgetheilten leicht zu erkennen gewesen wäre, bei keiner der beiden wiederholt angestellten Reaktionen beobachten konnten.

b) Die Synthese eines monosubstituirten Acetylentetracarbonsäureesters gelang leicht auf folgendem Wege:

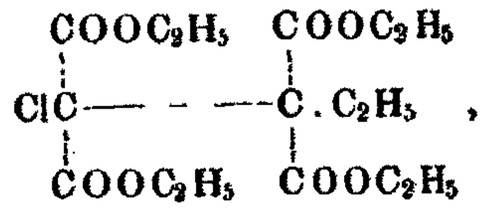
Aethylmalonsäureester (Sdp. 209°) wurde mit der einem Molekül entsprechenden Menge Natriumäthylat und der äquivalenten Menge Chlormalonsäureester in alkoholischer Lösung bis zur neutralen Reaktion gekocht. Wasser fällte ein Oel, welches bei einem Drucke von 150 mm bei ungefähr 200° der Hauptmenge nach überging und sich als Monoäthylacetylentetracarbonsäureester erwies:



Ber. für $C_{16}H_{26}O_8$		Gefunden
C	55.49	55.32 pCt.
H	7.51	7.74 »

Die Substanz, welche ein dickflüssiges, farbloses Oel darstellt, verhält sich Chlor gegenüber wie Malonsäureester, indem bei 70—80° ohne Kohlensäureentwickelung der

Monochloräthylacetylentetracarbonsäureester,



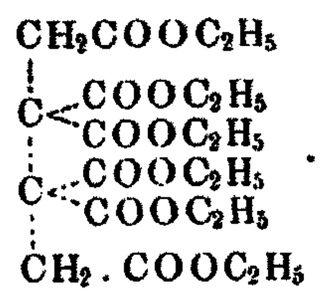
erwies.

Ber. für $C_{16}H_{25}O_8Cl$		Gefunden I.	Gefunden II.
Cl	9.33	8.46	8.49 pCt.

Dieser Körper ist ein stechend riechendes, in Wasser unlösliches Oel und besitzt bei 20° C. das specifische Gewicht 1.076 gegen Wasser von 15°. Destillirt konnte derselbe nicht werden.

Um zu sehen, ob die angegebene Reaktion auch zur Synthese von Estern hochbasischer Säuren sich verwenden liesse, hat der Eine von uns (C. A. Bischoff) die HHrn. Emmert und Full dahier zu Versuchen veranlasst, welche, wie dieselben später mittheilen werden, zur Darstellung der neutralen Ester fünf, sechs-, sieben-, zehn- und vierzehnbasischer Säuren führten.

c) Durch die Einwirkung von Jod auf die Natriumverbindung des Aethenyltricarbonsäureester entsteht, wie der Eine[1]) von uns schon mitgetheilt hatte, eine bei 56.5° schmelzende, in sechsseitigen Tafeln krystallisirende Substanz, welche identisch ist mit dem von Hrn. Emmert aus Natriumäthenyltricarbonsäureester und Monochloräthenyltricarbonsäureester dargestellten Butonhexacarbonsäureester,

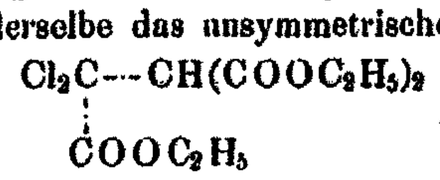


Ber. für $C_{22}H_{34}O_{12}$		Gefunden
C	53.87	53.66 pCt.
H	6.94	7.39 »

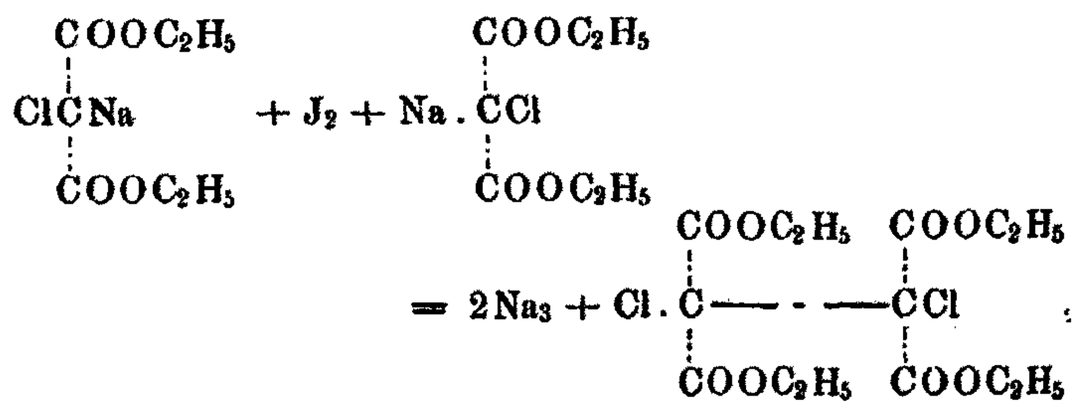
[1]) C. A. Bischoff, diese Berichte XVI, 1046.

Einwirkung von Chlor auf Acetylentetracarbonsäureester.

Während alle[1]) seither untersuchten monosubstituirten Malonsäureester, so wie dieser selbst, bei 70—80° ein Wasserstoffatom leicht durch Chlor beim direkten Einleiten des Gases ersetzen lassen, macht auch hier der Acetylentetracarbonsäureester eine Ausnahme; die der Bildung des Monochlorderivates entsprechende Menge Chlor beträgt 10.05 pCt., während auch bei längerem Einleiten nur 5.74 pCt. aufgenommen wurden. Erst bei 200° begann die regelmässige Entfärbung, dabei entwickelte sich aber ausser Salzsäure viel Kohlensäure und wahrscheinlich Chloräthyl. Der restirende Syrup enthielt nach dem Waschen und Trocknen im Vacuum 22.27 pCt. Chlor; für Dichloräthenyltricarbonsäureester berechnen sich 22.54 pCt. Da wir durch Verseifung aus diesem Körper keine Weinsäure erhalten konnten, so dürfte derselbe das unsymmetrische Derivat darstellen:



Um nach folgendem Schema den zur Synthese der Weinsäure erforderlichen symmetrischen Dichloracetylentetracarbonsäureester zu erhalten:



liessen wir die entsprechenden Mengen aufeinander einwirken. Die ätherische Jodlösung zur alkoholisch-ätherischen Lösung des Natriumchlormalonsäureesters[2]) gebracht, wurde sofort entfärbt. Nach kurzem Stehen begann die Masse jedoch Jod wieder auszuscheiden und als wir die Lösungsmittel verdunstet hatten, hinterblieben Krystalle vom Aussehen des Dicarbintetracarbonsäureesters, welche, durch Waschen mit Natriumthiosulfatlösung gereinigt, den Schmelzpunkt 56° zeigte und die für Dicarbintetracarbonsäureester geforderten Zahlen bei der Analyse ergaben:

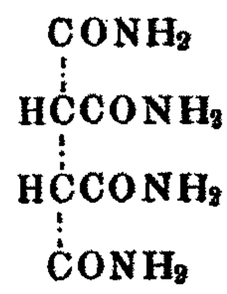
	Ber. für $C_{14}H_{20}O_8$	Gefunden
C	53.16	52.92 pCt.
H	6.33	6.09 »

[1]) M. Conrad und C. A. Bischoff, Ann. Chem. Pharm. 209, 219 ff. M. Guthzeit, ebendas. p. 232.

[2]) M. Conrad, Ann. Chem. Pharm. 209, 243.

Da wir gefunden haben, dass Chlormalonsäureester aus Jodnatrium schon bei gelindem Erwärmen Jod frei macht, so wird wohl der intermediär gebildete Dichloracetylentetracarbonsäureester durch das entstandene Jodnatrium zersetzt worden sein. Von einer Wiederholung des Versuches unter anderen Bedingungen sehen wir ab, da Hr. Dr. Just dahier uns mittheilte, dass er auf die Synthese der Weinsäure bezügliche Versuche schon im Gange hat.

Ebenso beabsichtigen wir, die Studien über die Einwirkung von Ammoniak auf Acetylentetracarbonsäureester, welche uns bisher zu dem Acetylentetracarbonylamid (N gefunden 26.80 pCt., berechnet 27.73 pCt.),



einer in kurzen, rechtwinkligen, in kaltem Alkohol und Wasser sehr schwer löslichen, farblosen, sich oberhalb 230° ohne vorheriges Schmelzen zersetzenden Substanz führten, nicht fortzusetzen, da Hr. Prof. Dr. M. Conrad in Aschaffenburg die von uns auf diesem Wege beabsichtigte Synthese der Hydurylsäure[1]) auszuführen bereits begonnen hat.

---

598. C. A. Bischoff und C. Rach: Ueber neue Derivate der Orthonitrobenzoësäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 26. November.)

Einwirkung von *o*-Nitrobenzoylchlorid auf Natriummalonsäureester.

Die zu den folgenden Versuchen verwendete Orthonitrobenzoësäure stammte theils aus der Kahlbaum'schen Fabrik, woselbst dieselbe durch Nitriren der Benzoesäure dargestellt war, theils wurde sie durch Oxydation des Orthonitrotoluols durch Kaliumpermanganat gewonnen. Da die letztere glatt verlaufende Methode grosse Gefässe erfordert, so freuten wir uns, als Hrn. Dr. Schuchhardt in Görlitz auf unseren

---

[1]) M. Conrad und C. A. Bischoff, Ann. Chem. Pharm. 214, 70.

Vorschlag einging die Orthonitrobenzoësäure nach dem zuerst von Mounet, Reverdin, Nölting[1]) angegebenen Verfahren in grösserer Menge darzustellen. Wir statten ihm an dieser Stelle für seine Bereitwilligkeit unsern besten Dank ab.

Die Ueberführung der Säure in das Chlorid geschah nach bekannten Methoden.[2]) Die Reinigung des Chlorides erfolgte durch Schütteln mit Ligroïn zur Entfernung des nicht im Vacuum übergegangenen Phosphoroxychlorids, sodann durch Lösen in wasserfreiem Aether, wobei öfters geringe Mengen einer in farblosen Nadeln sich abscheidenden Substanz zurückblieben. Dieselbe erwies sich als das bis jetzt noch nicht bekannte

Anhydrid der Orthonitrobenzoësäure,
$NO_2C_6H_4CO.O.CO.C_6H_4NO_2$.

	Gefunden	Berechnet
C	53.27	53.16 pCt.
H	2.56	2.53 »
N	9.34	8.86 »

Dieser Körper ist in Wasser und Aether ausserordentlich schwer löslich; leichter löslich in Alkohol, namentlich in der Hitze, sowie in Eisessig; aus beiden Lösungsmitteln wird er durch Wasser gefällt. Der Schmelzpunkt liegt bei 135° C. Bei raschem Erhitzen tritt Explosion ein. Wässrige Alkalien führen den Körper in der Wärme in Nitrobenzoësaures-Salz über. Die daraus isolirte Säure zeigt die bekannten Eigenschaften der Orthonitrobenzoësäure: Löslichkeit in heissem Wasser, Alkohol und Aether, süsser Geschmack, Schmp. 147°.

Die ätherische Lösung des Nitrobenzoylchlorids wurde mit der in Aether suspendirten Mononatriumverbindung des Malonsäureesters in molekularen Mengen zusammengebracht. Der Aether gerieth ins Sieden und nach Beendigung der Reaktion setzte sich reichlich Chlornatrium ab. Von diesem wurde abfiltrirt und die ätherische Lösung auf dem Wasserbade abdestillirt. Es hinterblieb ein bräunliches Oel, in welchem sich nach einigen Tagen Krystallkrusten absetzen. Dieselben wurden abgesogen, gepresst und aus Alkohol so oft umkrystallisirt bis der Schmelzpunkt constant bei 93° C. blieb. Diese Substanz hat der Eine[3]) von uns schon früher, jedoch in nicht ganz reinem Zustande in Händen gehabt und damals als Orthonitrobenzoylmalonsäureester bezeichnet. Auf Grund wiederholter Analysen, sowie der später zu beschreibenden Umsetzungen des Körpers müssen wir dasselbe als Di(nitrobenzoylo)malonsäureester bezeichnen:

---

[1]) Diese Berichte XII, 443.
[2]) Claisen und Shadwell, diese Berichte XII, 351.
[3]) Diese Berichte XVI, 1045.

	Berechnet für $C_{14}H_{15}N_2O_7$	Gefunden früher Fp. 91° I.	92° II.
C	54.37	54.77	54.97 pCt.
H	4.85	4.66	4.20 »
N	4.53	4.55	5.04 »

	Gefunden jetzt Fp. 93° I.	II.	III.	Berechnet für $C_{21}H_{18}N_2O_{10}$
C	55.36	—	—	55.02 pCt.
H	4.14	—	—	3.93 »
N	6.32	6.68	6.41	6.11 »

Die letzte Formel löst sich auf in

$$NO_2C_6H_4 . CO . C(COOC_2H_5)_2 . CO . C_6H_4NO_2 .$$

Die Substanz krystallisirt in rautenförmigen Tafeln aus Alkohol, welche oft wie Wetzsteine abgerundet erscheinen; auch aus Aether und Benzol lassen sich schöne Krystalle erhalten. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Die Entstehung des disubstituirten Malonsäureesters aus der Mononatriumverbindung[1]) musste die Regeneration von Malonsäureester zur Folge haben, gemäss der Gleichungen:

$$\text{I.}\quad HC(COOC_2H_5)_2Na + Cl.CO.C_6H_4NO_2 = NaCl + HC(COOC_2H_5)_2.CO.C_6H_4NO_2.$$

$$\text{II.}\quad HC(COOC_2H_5)_2Na + H.C(COOC_2H_5)_2\text{---}CO.C_6H_4NO_2 = HC(COOC_2H_5)_2 + NaC(COOC_2H_5)_2\text{---}CO.C_6H_4NO_2.$$

[1]) Siehe A. Kölliker, Inaugural-Dissertation, Würzburg 1883. — E. Fischer und Koch: diese Berichte XVI, 651. — J. Wislicenus: Berichte der königl. Akademie zu München; Sitzung der math.-physik. Classe vom 1. März 1884.

$$\text{III.}\quad NO_2C_6H_4COCl + Na.\overset{\overset{\displaystyle COOC_2H_5}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle COOC_2H_5}{|}}{C}}\cdots COC_6H_4NO_2$$

$$= NaCl + NO_2C_6H_4.CO.\overset{\overset{\displaystyle COOC_2H_5}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle COOC_2H_5}{|}}{C}}\cdots CO.C_6H_4NO_2.$$

Aus den öligen Mutterlaugen liess sich nun in der That viel Malonsäureester im Vacuum abdestilliren, welcher dann an der Luft rektificirt wurde und sich als reiner Malonsäureester (Sdp. 196°) erwies. Da die Menge der entstandenen Krystalle verhältnissmässig nur gering war, wurde nach anderen Nebenprodukten gesucht; es gelang uns jedoch nur zu constatiren, dass noch eine nicht krystallisirende Substanz, welche beim Destilliren des Oeles über 170° dessen Explosion verursachte, vorhanden war.

Verhalten des Di-(Nitrobenzoyl)malonsäureester zu Natriumäthylat.[1])

0.23 g Natrium wurden in absolutem Alkohol gelöst, in die erkaltete Lösungen 4.58 g des reinen Esters eingetragen. Dieselben lösen sich zu einer citronengelb gefärbten Flüssigkeit. Auf Aetherzusatz scheiden sich gelbe glänzende Krystalle aus, welche abfiltrirt und mit Aether gewaschen wurden. Diese Krystalle hinterlassen beim Erhitzen auf dem Platinblech eine äusserst voluminöse Asche und enthalten 7.25 resp. 7.36 pCt. Natrium; berechnet für

$$Na\overset{\overset{\displaystyle COOC_2H_5}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle COOC_2H_5}{|}}{C}}.CO.C_6H_4NO_2 \quad : Na = 6.95 \text{ pCt.}$$

Die Entstehung der Verbindung konnte man sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$NO_2C_6H_4CO.\overset{\overset{\displaystyle COOC_2H_5}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle COOC_2H_5}{|}}{C}}.CO.C_6H_4NO_2 + NaOC_2H_5$$

$$= Na.\overset{\overset{\displaystyle COOC_2H_5}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle COOC_2H_5}{|}}{C}}.COC_6H_4NO_2 + NO_2C_6H_4COOC_2H_5.$$

---

[1]) J. Wislicenus, Berichte der Würzburger chem. Ges. S. 8. 1884.

Letztere Verbindung *o*-Nitrobenzoësäureäthylester, musste in dem neutral reagirenden alkoholisch-ätherischen Filtrate gelöst sein. Durch Abdestilliren aus dem Wasserbade und Versetzen mit Wasser wurde ein schwach gelb gefärbtes Oel erhalten, welches mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung keine Färbung gab, glatt durch heisse Kalilauge in orthonitrobenzoësäures Salz übergeführt wurde. Der Schmelzpunkt der süss schmeckenden Säure lag bei 147° C. Das Oel zeigte alle für den *o*-Nitrobenzoësäureester angegebenen Eigenschaften, krystallisirt wie dieser bei gewöhnlicher Temperatur nicht. Bei längerem Stehen in der Winterkälte [1]) wurden Krystalle vom Fp. 30° erhalten.

Mononitrobenzoylmalonsäureester,

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ HC.COC_6H_4NO_2. \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

Verzetzt man die wässrige Lösung der im Vorstehenden beschriebenen Natriumverbindung mit Salzsäure, so verschwindet die gelbe Färbung und es scheidet sich eine milchige Trübung ab, die sich zu farblosen Oeltropfen am Boden sammelt. Durch Lösen in Alkohol und Versetzen mit Wasser bis zu beginnender Trübung werden daraus sternförmig gruppirte farblose Nadeln erhalten, welche aus Aether, sowie aus heissem Alkohol umkrystallisirt, den Schmp. 54° C. (uncor.) zeigten. Diese Substanz ist Mononitrobenzoylmalonsäureester.

	Berechnet für $C_{14}H_{15}N_2O_7$	Gefunden I.	II.	III.	
C	54.37	53.70	53.96	—	pCt.
H	4.85	4.99	4.70	—	»
N	4.53	—	—	4.81	»

Aus Alkohol krystallisirt der Körper in grossen dünnen sechsseitigen Prismen. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv blutroth gefärbt; Wasser fällt aus dieser Lösung ein ziegelrothes Pulver. Durch Natriumäthylat und Aether wurde die oben beschriebene Natriumverbindung wieder dargestellt.

Dieselbe wird in wässriger Lösung durch Kohlensäure nicht gefällt.

Die Versuche durch Zersetzen der Natriumverbindung mit Jod zu Derivaten des Acetylentetracarbonsäureester zu gelangen schlugen sowohl in der Kälte als beim Erhitzen auf dem Wasserbade fehl: stets wurde die ursprüngliche Verbindung zurückerhalten.

---

[1]) Beilstein, Ann. 163, 137.

Auch in kohlensauren Alkalien ist der Mononitrobenzoylmalonsäureester mit gelber Farbe löslich. Die Verseifung und Reduktion der Verbindung beschäftigt uns zur Zeit.

Mononitrobenzoylbrommalonsäureester.

Die beschriebene Natriumverbindung wurde unter einer Glasglocke trockenen Bromdämpfen ausgesetzt. Nach kurzer Zeit war die Masse zerflossen zu einem röthlichen Brei, welcher Krystalle von Bromnatrium enthielt. Bromwasserstoffentwicklung war nicht zu bemerken. Auf Zusatz von Wasser wurde ein rasch erstarrendes Oel erhalten, während Bromnatrium in der Lösung nachzuweisen war. Die über Natronkalk getrockneten Krystalle wurden in heissem Alkohol gelöst. Beim Erkalten schieden sich farblose centimeterlange, dicke Prismen aus, welche bei 72° C. schmelzen.

Diese Substanz ist Mononitrobenzoylbrommalonsäureester:

	Berechnet für $C_{14}H_{14}BrNO_7$	Gefunden I.	II.	III.	
C	43.30	42.97	—	—	pCt.
H	3.61	3.39	—	—	»
Cl	20.62	—	21.50	21.16	» [1].

Ihre Entstehung nach der Gleichung:

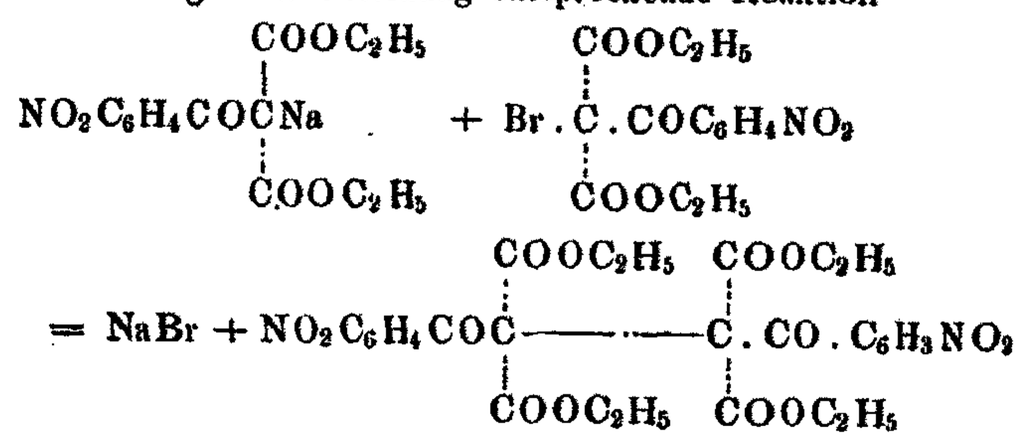
$$NO_2C_6H_4CO\overset{\overset{\displaystyle COOC_2H_5}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle COOC_2H_5}{|}}{C}}Na + Br_2 = NaBr + NO_2C_6H_4CO.\overset{\overset{\displaystyle COOC_2H_5}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle COOC_2H_5}{|}}{C}}.Br,$$

zeigt ein Verhalten des Broms, welches bedeutend von dem des Jods abweicht. Es soll demnächst näher untersucht werden, ob auch die Natriumverbindungen anderer Malonsäureester ebenso reagiren, was nach vorläufigen Versuchen der Fall zu sein und beim Dinatriummalonsäureester selbst zum Dibrommalonsäureester zu führen scheint. Da bei diesen Reaktionen kein Bromwasserstoff auftritt, ist der Schluss erlaubt, dass das Bromatom genau die Stelle des Natriumatomes einnimmt; damit erscheint ein Weg eröffnet, die noch dunklen Constitutionen der gebromten Brenzweinsäuren und Acetessigester aufzuklären.

---

[1]) Nach Kekulé und Volhardt's Methoden bestimmt.

Die der folgenden Gleichung entsprechende Reaktion



durchzuführen, ist uns nicht gelungen. Nach vierstündigem Erhitzen der Componenten in alkoholischer Lösung in einer Druckflasche im Wasserbade konnte nach dem Erkalten durch Aetherzusatz die ganze Menge Natriumverbindung wieder ausgeschieden werden, während durch Verdunsten der Lösung die angewandte Menge des Bromproduktes ebenfalls regenerirt wurde. Bromnatrium liess sich nur in Spuren nachweisen.

Im zugeschmolzenen Rohr fand bei ungefähr 160° eine Einwirkung der trockenen in molekularen Mengen zusammengebrachten Ingredienzen obiger Gleichung statt; dabei wurde Bromnatrium ausgeschieden, welches sich beim Erkalten des Rohres in bekannten Formen abgesetzt hatte. Beim Oeffnen des Rohres aber entwich viel Kohlensäure, der ölige, röthlich gefärbte Rückstand, welcher durch Waschen mit Wasser vom Bromnatrium befreit war, konnte nicht zum Krystallisiren gebracht werden. Da es uns darum zu thun war, nur Verbindungen von zweifelloser Constitution zu den späteren Versuchen zu verwenden, haben wir von einer Untersuchung dieses Reaktionsproduktes, welches durch Verlust von einer oder mehreren Carboxylgruppen aufhört, ein Malonsäurederivat zu sein, vorläufig abgesehen.

Di(nitrobenzoyl)malonsäureester und Ammoniak.

Alkoholisches Ammoniak wirkt leicht auf den genannten Körper ein. Die Endprodukte sind dieselben, ob in der Kälte oder in der Hitze gearbeitet wird.

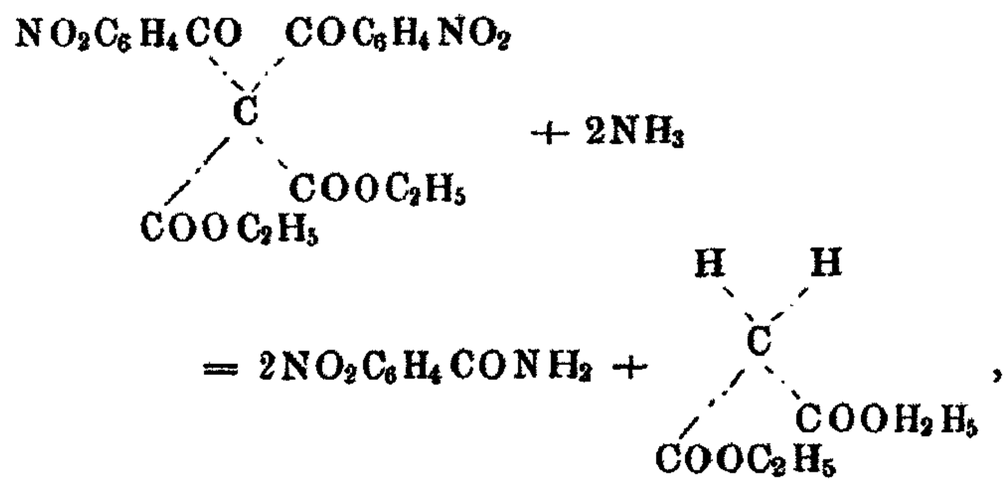
Der Di(nitrobenzoyl)malonsäureester (Sdp. 93°) wurde mit der 10fachen Menge alkoholischen Ammoniaks 4 Stunden im Wasserbad in einer Druckflasche erhitzt. Beim Verdunsten der Lösung schieden sich Krystalle ab, welche nach dem Abpressen und Umkrystallisiren aus Alkohol und Wasser in grosse rechtwinklige Prismen übergingen, welche sich als *o*-Nitrobenzamid erwiesen:

	Ber. für $C_7H_6N_2O_3$	Gefunden
C	50.60	51.17 pCt.
H	3.62	3.82 »

Der Schmelzpunkt lag bei 174°. Das Aussehen und das Verhalten zu Lösungsmitteln stimmte vollständig mit dem des aus dem Säurechlorid von uns zum Vergleich dargestellten Amides überein. Die Mutterlauge dieser Krystalle wurde mit wenig Wasser versetzt; dabei schied sich ein farbloses Oel ab, welches nach dem Trocknen zwischen 190° und 196° destillirte und sich als frei von Stickstoff und bei der Verseifung als Malonsäureester erwies.

Die wässrige Lösung wurde über Schwefelsäure verdunsten gelassen und daraus schliesslich ein weisser, krystallinischer, stickstoffhaltiger Körper gewonnen, der nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt 176° zeigte und durch seine Leichtlöslichkeit in kaltem Wasser sich als verschieden vom Nitrobenzamid erwies. Ein Vergleich mit einem uns von Hrn. Prof. Wislicenus gütigst überlassenen Präparate liess es für uns zweifellos, dass wir es mit Malonyldiamid zu thun hatten.

Der beschriebene Process verlief also nach folgendem Schema:



von welch' letzterem ein geringer Theil in das Amid $CH_2 . (COONH_2)_2$ verwandelt wurde[1]).

Einwirkung von *o*-Nitrobenzoylchlorid auf Dinatriummalonsäureester.

0.4 g Natrium wurden in möglichst wenig Alkohol gelöst und dazu 1.6 g Malonsäureester in Aether gelöst gebracht. Hierauf wurde die 2 Molekülen entsprechende Menge von *o*-Nitrobenzoylchlorid ebenfalls in Aether gelöst eingegossen. Anfangs färbte sich die Flüssigkeit intensiv citronengelb, dann gerieth der Aether ins Sieden und farbloses Chlornatrium setzte sich ab. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung hinterblieb ein Oel, welches durch Behandeln mit Alkohol und Wasser krystallisirte und farblose Prismen vom Schmelz-

[1]) Vergl. hierzu J. Wislicenus: Sitzungsbericht der math.-phys. Klasse der K. b. Akademie der Wissenschaft zu München 1884, Heft II.

punkt 93° darstellte. Da die alkoholische Lösung mit Eisenchlorid absolut keine Färbung zeigte, war die Annahme, dass sich kein Mononitrobenzoylmalonsäureester gebildet hatte, gerechtfertigt. Die Ausbeute an reinem Di(nitrobenzoyl)malonsäureester auf diesem Wege ist weit besser als nach dem früher angegebenen Verfahren, zumal kein Malonsäureester regenerirt wird.

Der Process ist leicht verständlich durch die Formel:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ \vdots\ Na \\ C \\ \vdots\ Na \\ COOC_2H_5 \end{array} + \begin{array}{l} ClCOC_6H_4NO_2 \\ ClCOC_6H_4NO_2 \end{array} = 2NaCl + \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ \vdots\ COC_6H_4NO_2 \\ C \\ \vdots\ COC_6H_4NO_2 \\ COOC_2H_5 \end{array}.$$

Bemerkenswerth ist, dass der anwesende Alkohol das Säurechlorid nicht vor dessen Einwirkung auf die Natriumverbindung versetzt[1]).

Die Beständigkeit des oben beschriebenen Natriumnitrobenzoylmalonsäureesters machten es wahrscheinlich, dass die bei der vorigen Reaktion zu Anfang auftretende gelbe Färbung dem Entstehen der citirten Verbindung zuzuschreiben sei. Danach war zu hoffen, dass Dinatriummalonsäureester mit der einem Molekül entsprechenden Menge Säurechlorid nach folgendem Schema reagiren würde:

$$\begin{array}{l} COO_2CH_5 \\ \vdots\ Na \\ C \\ \vdots\ Na \\ COOC_2H_5 \end{array} + Cl.CO.C_6H_4NO_2 = NaCl + \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ \vdots\ CO.C_6H_4NO_2 \\ C \\ \vdots\ Na \\ COOC_2H_5 \end{array}.$$

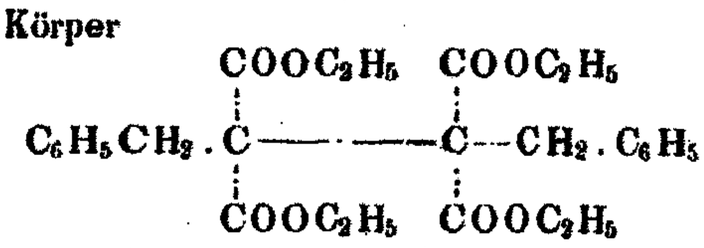
Dies ist in der That der Fall. Nachdem die Ingredienzien in alkoholisch-ätherischer Lösung in Mengen, welche der angegebenen Gleichung entsprechen, zusammengebracht waren und die heftige Reaktion vorüber war, wurde mit Salzsäure angesäuert, geschieden und die ätherische Lösung auf dem Wasserbad abdestillirt. Der Rückstand erstarrte sofort auf Zusatz einiger Tropfen wässerigen Alkohols zu fast farblosen Krystallen, welche in nahezu dem quantitativen Verlauf entsprechender Menge erhalten wurden. Dieselben zeigten nach einmaligem Umkrystalliren aus wässerigem Alkohol den Schmelzpunkt 54°, ferner die Eisenchloridreaktion, gaben mit Natriumäthylat und Aether die charakteristische Natriumverbindung und erwiesen sich ihrem ganzen Verhalten nach als identisch mit dem oben beschriebenen Mononitrobenzoylmalonsäureester. Oelige Produkte, in welchen der als Nebenprodukt entstandene Nitrobenzoësäureester zu suchen wäre, waren auch hier in kaum erwähnenswerther Menge aufgetreten. Danach erscheint es vortheilhafter, die Monoverbindung auf diesem Wege darzustellen als auf dem Umweg in ätherischer Suspension,

[1]) M. Conrad und M. Guthzeit, Ann. Chem. Pharm. 214, 32.

wie wir dieses früher vor der Aufklärung der beschriebenen Reaktionen zu thun gezwungen waren. Wir stellen zur Zeit grössere Mengen dar, um die Verseifungs- und Reduktionsprodukte zu untersuchen.

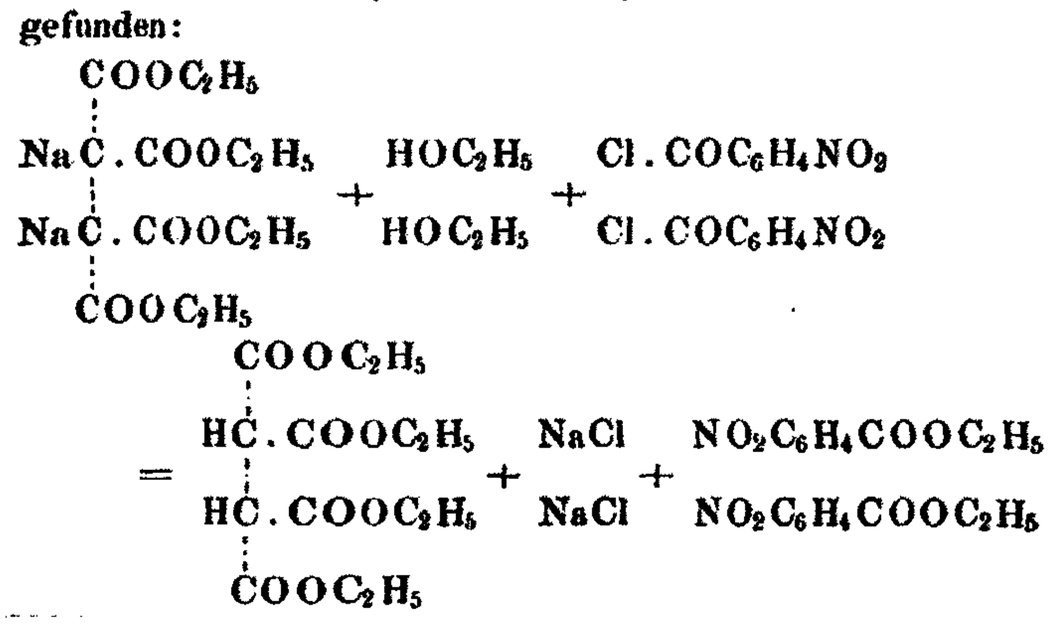
Einwirkung von *o*-Nitrobenzoylchlorid auf Dinatriumacetylentetracarbonsäureester.

M. Conrad und der Eine[1]) von uns hatten früher vergeblich versucht, den Körper



aus Benzylchlorid, Natriumäthylat und Acetylentetracarbonsäureester zu erhalten. Seitdem haben A. Baeyer und Perkin[2]) diese Reaktion wiederholt und dabei gefunden, dass bei höherer Temperatur der Umtausch von Natrium- und Chlorderivat stattfindet, dabei jedoch den erwarteten Körper nicht isolirt. Nach den Ergebnissen der Verseifung liegt aber der Beweis, dass die gewünschte Verbindung wenigstens vorübergehend sich gebildet haben muss, vor. Wir hofften, nun in dem viel energischer wirkenden Säurechlorid ein Agenz zu besitzen, welches die Elimination der Natriumatome schon bei gewöhnlicher Temperatur herbeiführt, wobei eine Zersetzung unter Abspalten von Carboxylgruppen nicht zu befürchten war.

Die Reaktion kann nicht, wie die beiden zuletzt beschriebenen, in alkoholisch-ätherischer Lösung vorgenommen werden. Denn es zeigte sich, dass dabei, offenbar wegen der festen Bindung der Natriumatome das Säurechlorid zunächst den Alkohol zersetzt. Die Reaktionsprodukte, welche die folgende Gleichung erwarten liess, wurden von uns gefunden:



[1]) M. Bischoff und C. A. Bischoff, Ann. Chem. Pharm. 214, 70.
[2]) Diese Berichte XVII, 449.

Der dabei entstandene *o*-Nitrobenzoësäureäthylester destillirte mit nur geringer Zersetzung zwischen 281—283° und erstarrte in der Winterkälte zu grossen Prismen vom Fp. 30°.

Es wurde daher die Dinatriumverbindung des Acetylentetracarbonsäureesters durch Waschen mit Aether vom Alkohol befreit und, nachdem dieselbe in Aether suspendirt war, *o*-Nitrobenzoylchlorid, in Aether gelöst, eingegossen.

Die Reaktion vollzog sich sofort unter lebhaftem Kochen des Aethers. Sodann wurde filtrirt und die ätherische Lösung, welche stark nach Nitrobenzoylchlorid roch (es war ein kleiner Ueberschuss desselben angewendet worden), mit verdünnter Sodalösung geschüttelt; letztere nahm beträchtliche Mengen Nitrobenzoësäure auf, welche nach dem Ansäuren und Ausziehen mit Aether als solche constatirt wurde.

Die ätherische Lösung lieferte nun durch fraktionirte Krystallisation folgende Substanzen:

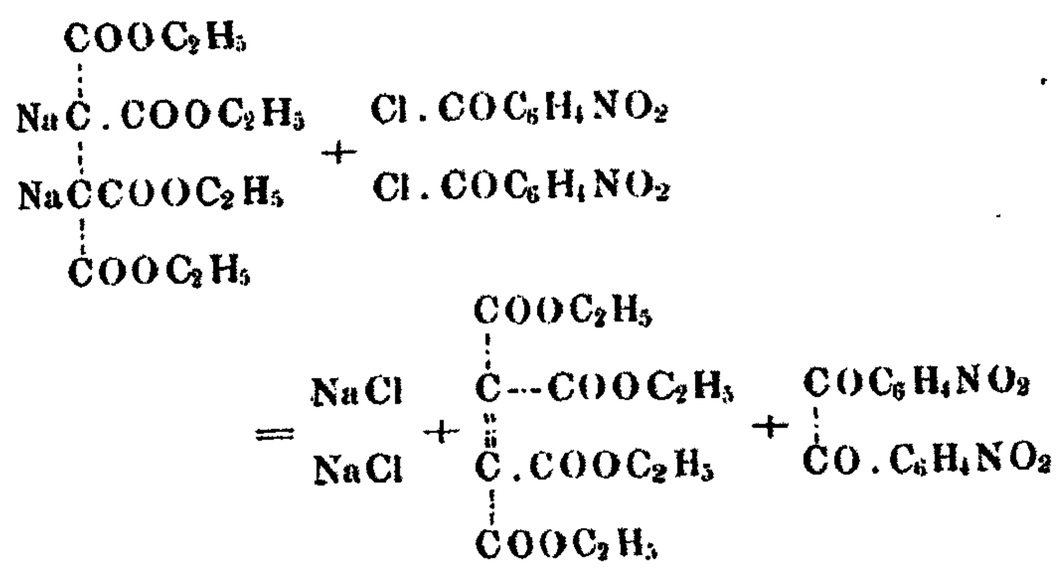
a) eine sehr geringe Menge eines in Aether sehr schwer löslichen Körpers, der in undurchsichtigen, feinen Nädelchen krystallisirte, zwischen 150 und 158° schmolz, zur Analyse jedoch bis jetzt nicht hinreichte;

b) geringe Mengen Acetylentetracarbonsäureester;

c) als einen der Hauptantheile: Dicarbintetracarbonsäureester;

d) bräunlich gefärbte, ölige Mutterlaugen, aus welchen durch Wasserdämpfe ein farbloses Oel abgetrieben wurde, welches bis jetzt noch nicht zum Krystallisiren zu bringen war.

Nach der Entstehung des Dicarbintetracarbonsäureesters hätte man zu Folge der Gleichung:



ein Dinitrobenzil erwarten sollen. Da wir ein solches nicht in nennenswerther Menge (der Körper vom Fp. 150—158° könnte dasselbe sein) erhielten, suchten wir nach den eventuellen Zersetzungs-

produkten und glaubten, das sub d) bezeichnete Oel als noch nicht genügend reinen *o*-Nitrobenzaldehyd[1]) ansehen zu müssen. Die damit ausgeführten Reaktionen mit Aceton und Kalilauge[2]), Natriumhydrosulfit[3]), sowie die versuchte Ueberführung in Nitrobenzylalkohol[4]) haben bisjetzt noch keine positiven Resultate ergeben, sollen aber, wenn nun grössere Mengen zur Reinigung zur Verfügung stehen, wiederholt werden.

Nach all dem Mitgetheilten stellten sich der Synthese eines Dinitrobenzoylacetylentetracarbonsäureesters unerwartete Schwierigkeiten in den Weg, indem die bei anderartig substituirten Malonsäurederivaten verlaufenden Reaktion hier versagen. — Da nun die Derivate dieses Körpers, welche durch verseifende oder reducirende Agentien zu erhalten sein werden, uns wegen der Beziehungen zur Indigo- und Chinolingruppe lebhaft interessiren, so sind wir zur Zeit noch mit neuen Versuchen zur Gewinnung des citirten Körpers beschäftigt.

Von demselben wollen wir einen, welcher ein für unsere Zwecke negatives immerhin aber mittheilenswerthes Resultat hat, hier erwähnen.

Leo Liebermann[5]) glaubte in der Substanz, welche durch Einwirkung von Acetylchlorür auf metanitrobenzoësaures Silber entsteht, die Metanitrobenzoylessigsäure erhalten zu haben: $NO_2 . C_6H_4CO . CH_2 . COOH$. Ist seine Deutung der betreffenden Vorgänge richtig, was aber nach dem über das Verhalten derartiger Ketonsäuren bekannt gewordenen wenig wahrscheinlich ist, so sollte man aus Orthonitrobenzoësäure ein ähnliches Derivat erwarten, dessen Aethylester $NO_2C_6H_4COCH_2COOC_2H_5$ Natrium der Methylengruppe aufnehmen für Wasserstoffe und ähnlich, wie Baeyer und Perkin für den Benzoylessigester nachwiesen, zur weiteren Synthese brauchbar sein müsste.

Das Silbersalz der Orthonitrobenzoësäure wurde durch Fällen der aus wässrigem Ammoniak neutralisirten Säure in der Kälte dargestellt; dasselbe ist in heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in farblosen gut ausgebildeten Krystallen, welche sehr lichtbeständig sind. Bei 100° getrocknet ist das Salz wasserfrei:

	Ber. für $AgC_7H_4NO_4$	Gefunden
Ag	39.42	39.50 pCt.

[1]) Vgl. hierzu: F. Jourdan, diese Berichte XVI, 658.
[2]) A. Baeyer, diese Berichte XV, 2856.
[3]) Friedländer und Henriques, diese Berichte XIV, 2805.
[4]) S. Gabriel und O. Borgmann, diese Berichte XVI, 2065.
[5]) Diese Berichte X, 865.

Dasselbe wurde in überschüssiges Acetylchlorür eingetragen, wobei sich die Masse stark erwärmte. Nachdem, wie Liebermann vorschreibt, weiter verfahren wurde, konnte jedoch kein anderer Körper als regenerirte Nitrobenzoësäure neben Essigsäure nachgewiesen werden. Es wurde desswegen bei einem neuen Versuch, nachdem alles Silbersalz sich umgesetzt hatte, absoluter Alkohol zur Reaktionsmasse hinzugefügt und trockenes Chlorwasserstoffgas behufs Veresterung der zu erwartenden Säure am Rückflusskühler zuletzt unter Erwärmen eingeleitet. Der nebenbei entstandene Essigester, sowie der Alkoholüberschuss wurden vorsichtig aus dem Wasserbade abdestillirt und dann durch Waschen mit kaltem Wasser ein fast farbloses Oel erhalten, welches der Nitrobenzoylessigester hätte sein sollen; da diese Substanz keine Färbung mit Eisenchlorid giebt, weder metallisches Natrium noch Natrium aus Natriumäthylat aufnimmt, dagegen beim Lösen in heissem Alkali und darauf folgendes Ansäuern glatt Nitrobenzoësäure vom Schmelzpunkt 147° liefert, so glauben wir behaupten zu dürfen, dass die in Frage stehende Substanz nichts anderes als Nitrobenzoësäureester war, hervorgegangen durch Spaltung des ursprünglich gebildeten, gemischten Anhydrids:

$$CNO_2.C_6H_4COOAg + ClCOCH_3 = AgCl + NO_2C_6H_4CO.O.CH_3.$$

Ob diese Reaktion in der Metareihe, wie Liebermann annimmt, anders verläuft, zu untersuchen würde uns zu weit von unserem Arbeitsgebiete abführen.

---

599. H. Paucksch: Ueber Derivate der Amidäthylbenzole.

[Zweite Mittheilung.]

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLXXI.]

(Eingegangen am 25. November.)

Bevor ich im Anschluss an meine frühere Notiz [1]) einige weitere Abkömmlinge der Amidoäthylbenzole bespreche, sei es mir gestattet, vorerst die daselbst enthaltenen Angaben bezüglich der Reingewinnung genannter Basen zu vervollständigen.

In jener Mittheilung deutete ich kurz eine Trennungsmethode derselben an, welche auf der ungleichen Löslichkeit der Acetverbindungen in Wasser beruht.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 767.

Die zu diesem Ende nöthige Operation wird nun in der folgenden Weise ausgeführt.

Das Gemisch von Acetyl-Ortho- und Paraamidoäthylbenzol, welches am Vortheilhaftesten durch Erhitzen der Basen mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid erhalten wird, übergiesst man in einem geräumigen Kolben mit einer grossen Menge Wassers und leitet durch die Mischung einen Dampfstrom, bis die Flüssigkeit sich milchig zu trüben beginnt. Man unterbricht hierauf die Operation, lässt die noch ungelöste Acetverbindung am Boden des Kolbens sich ansammeln und giesst die darüber stehende Flüssigkeit, welche eine concentrirte Lösung der Acetverbindungen darstellt, ab. Es scheidet sich hieraus die Paraverbindung in kleinen glänzenden Blättchen ab, welche durch Lösen in Alkohol und Fällen der Lösung mit Wasser in vollkommener Reinheit erhalten wird. Die im Kolben zurückbleibende noch ungelöste Acetverbindung behandelt man nun von Neuem auf gleiche Weise so lange, bis alle Zersetzungsproducte, deren Bildung sich auch beim Acetyliren mit Essigsäureanhydrid nicht ganz vermeiden lässt, in Form einer schwarzbraunen Materie zurückgeblieben sind.

Aus der möglichst concentrirten Mutterlauge krystallisirt nach längerem Stehen Acetyl-Orthoamidoäthylbenzol in äusserst feinen, filzartigen Nadeln aus und kann durch zwei bis dreimaliges Umkrystallisiren aus Wasser rein erhalten werden.

Die Zerlegung der Acetylverbindungen geht mit kochender, rauchender Salzsäure mit grösster Leichtigkeit vor sich. Das salzsaure Salz der Parabase scheidet sich aus einer concentrirten mit Salzsäuregas gesättigten Lösung in grossen Tafeln ab, während das salzsaure Orthoamidoäthylbenzol in feinen, weissen Nadeln anschiesst.

Mit Arsensäure resp. Quecksilberchlorid erhitzt, liefert die Parabase, wie bereits A. W. Hofmann constatirte, nicht die geringsten Spuren eines Farbstoffs, während das Orthoamidoäthylbenzol mit denselben Reagentien behandelt, eine schmutzig violette Färbung zeigt. Ein charakteristischer Unterschied beider Basen wurde noch in der Thatsache gefunden, dass die Paraverbindung zwischen -8^0 und -10^0 zu einer blättrigen Krystallmasse erstarrt, während das Orthoamidoäthylbenzol innerhalb derselben Temperaturgrade noch nicht fest wird. Der Schmelzpunkt der ersteren Verbindung liegt bei -5^0.

Die Basen schliessen sich somit, abgesehen von ihrer chemischen Constitution, auch noch durch diese Erscheinung eng an die Toluidine an. Während das Paratoluidin bei gewöhnlicher Temperatur fest, das Orthotoluidin aber flüssig ist, besitzen die beiden Amidoäthylbenzole die correspondirende Eigenschaft erst bei einer Temperaturtiefe von -10^0. Auch mit Hülfe der Benzoylverbindungen wurde eine Trennung der Basen versucht. Jene erwiesen sich jedoch hierzu

nicht als geeignet, da ihre Löslichkeitsverhältnisse in verschiedenen Lösungsmitteln nahezu die gleichen sind.

Das Benzoyl-orthoamidoäthylbenzol

lässt sich leicht erhalten durch Erhitzen der Base mit der berechneten Menge Benzoylchlorid auf dem Wasserbade. Die Reaktion ist als vollendet anzusehen, sobald keine Salzsäure mehr entweicht. Durch Aufnehmen des so erhaltenen Rohproduktes mit verdünntem Alkohol und durch noch zwei- bis dreimaliges Lösen des zuerst in undeutlichen Krystallen sich abscheidenden Körpers erhält man schliesslich eine in kleinen glänzenden Blättchen krystallisirende bei 147° schmelzende Materie, welche durch eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung als die obengenannte Verbindung charakterisirt wurde.

Die Analyse ergab:

Ber. für $C_{15}H_{15}NO$		Gefunden
C	80.00	79.53 pCt.
H	6.66	6.84 »

Das auf gleiche Weise erhaltene

Benzoyl-paraamidoäthylbenzol

krystallisirt in breiten, langen Nadeln, schmilzt constant bei 151° und ist in Alkohol etwas weniger löslich, wie die Orthoverbindung.

Eine Elementaranalyse lieferte die der Formel:

$$C_6H_4C_2H_5NHC_7H_5O$$

entsprechende Werthe.

Ber. für $C_{15}H_{15}NO$		Gefunden
C	80.00	80.14 pCt.
H	6.66	6.89 »

Orthophenäthylsenföl.

Der Orthophenäthylthioharnstoff [1]), über dessen Darstellung bereits berichtet wurde, spaltet sich mittelst siedender Phosphorsäurelösung in phosphorsaure Base und Senföl. Nur muss man auch hier ganz wie bei der Darstellung des Paraphenäthylsenföls [2]) vor dem Uebertreiben desselben mit Wasserdämpfen nicht mit Wasser, sondern mit Salzsäure verdünnen, da sich sonst leicht ein Theil des phosphorsauren Salzes unter Abspaltung von Base zersetzt und letztere alsdann die Rückbildung von Harnstoff im Destillat veranlasst. Ist diese Vor-

---

[1]) Diese Berichte XVII, 768.

[2]) Mainzer, diese Berichte XVI, 2020. — Ich constatire an dieser Stelle mit Bedauern, die Arbeit des Herrn Mainzer seiner Zeit übersehen zu haben.

sichtsmassregel ausser Acht gelassen, so kann man das Senföl von dem ihm beigemengten Harnstoff auch noch dadurch befreien, dass man das Oel längere Zeit stehen lässt, wodurch eine vollständige Abscheidung des Harnstoffs herbeigeführt wird.

Das so gereinigte Senföl stellt eine wasserklare, ziemlich bewegliche Flüssigkeit dar, welche unter partieller Zersetzung bei 240° bis 245° siedet.

Analyse:

	Ber. für C_9H_9NS	Gefunden
C	66.26	66.17 pCt.
H	5.52	5.65 »

Orthoamidoäthylbenzolsulfonsäure.

Concentrirte Schwefelsäure und Acetylorthoamidoäthylbenzol reagiren aufeinander unter Bildung einer Sulfonsäure.

Es wurden 5 g Acetverbindung in einem Kolben mit einem grossen Ueberschuss concentrirter Schwefelsäure übergossen, und die Masse kurze Zeit auf dem Sandbade erhitzt. Sobald eine herausgenommene Probe durch Alkali nicht mehr gefällt wird, (unangegriffenes schwefelsaures Salz), lässt man erkalten und versetzt die Flüssigkeit mit etwa $^2/_3$ ihres Volumens Wasser. Die ganze Masse erstarrt alsobald zu einem Krystallbrei, der abfiltrirt und durch Waschen mit Wasser von anhaftender Schwefelsäure befreit, sich leicht aus heissem Wasser umkrystallisiren lässt. Die Säure stellt so gereinigt blendend weisse Krystallnadeln dar, deren Elementaranalyse folgende Zahlen lieferte:

	Ber. für $C_8H_{11}NSO_3$	Gefunden
C	47.76	47.75 pCt.
H	5.47	5.75 »

Die Salze dieser Säure bieten wenig Charakteristisches. Theils stellen sie amorphe Niederschläge dar (Kupfer- und Silbersalz), theils lassen sie sich kaum in fester Form erhalten (Alkalisalze). Eine grössere Krystallisationsfähigkeit wurde bei dem Baryumsalz constatirt.

Dampft man eine wässrige Lösung dieses Salzes bis zur Syrupsconsistenz ein, und versetzt dieselbe mit etwa dem vierfachen Volumen Alkohol. so erhält man schöne, bisweilen zolllange, prismatische Krystalle. Unter der Luftpumpe verliert das Salz Krystallwasser.

Der durch die Einwirkung von Kaliumnitrit auf ein Gemenge von Orthoamidoäthylbenzolsulfonsäure und Dimethylanilin resultirende Farbstoff bildet feine, schwer von der Mutterlauge zu trennende Krystallflitter von dunkelorangegelber Nuance. Der entsprechende diäthylirte Farbstoff ist amorph.

Mit grosser Leichtigkeit vollzieht sich die Bildung von

Diparaphenäthylharnstoff

bei der Einwirkung von Phosgen auf Paraamidoäthylbenzol. Die Operation wird einfach in der Weise ausgeführt, dass man die Base mit einem Ueberschuss einer Lösung von Phosgen in Benzol übergiesst, die einen Krystallbrei darstellende Reaktionsmasse durch kochendes Wasser von dem ihr beigemengten salzsauren Salz befreit und das so gewonnene Produkt aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Der Harnstoff scheidet sich hieraus in prachtvollen, breiten, langen, durchsichtigen Nadeln ab, welche den Schmelzpunkt 217° zeigen und durch eine Elementaranalyse als der obengenannte Körper von der Formel

$$CO(NHC_6H_4C_2H_5)_2$$

gekennzeichnet wurden.

	Ber. für $C_{17}H_{20}N_2O$	Gefunden
C	76.12	75.90 pCt.
H	7.46	7.70 »

Diparaphenäthylguanidin.

Dieser Körper wird leicht erhalten, wenn man Diparaphenäthylthioharnstoff in alkoholisch ammoniakalischer Lösung unter Zusatz eines grossen Ueberschusses Bleioxyds auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis eine vom gebildeten Schwefelblei abfiltrirte Probe auf frisches Bleioxyd keine Einwirkung mehr zeigt. Die Entschwefelung ist alsdann als vollendet anzusehen. Man filtrirt ab, dampft das Filtrat bis auf ein kleines Volumen ein und krystallisirt die sich abscheidenden Blättchen aus verdünntem Alkohol um, bis dieselben den Schmelzpunkt 137°—138° zeigen. Der Körper bildet so dargestellt grosse, schwach durchsichtige tafelförmige Krystalle, die sich mit grosser Leichtigkeit in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff lösen und durch die Elementaranalyse als die erwartete Verbindung von der Formel

$$CNH(C_6H_4C_2H_5NH)_2$$

charakterisirt wurden.

	Ber. für $C_{17}H_{21}N_3$	Gefunden
C	76.40	76.26 pCt.
H	7.86	7.89 »

Dieses Guanidin löst sich mit ziemlicher Leichtigkeit in concentrirter Salzsäure, worauf man auf Zusatz von Platinchlorid das Platinsalz zuerst als öligen Niederschlag erhält. Derselbe erstarrt alsbald und wird aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisirt in schönen, breiten, glänzenden Blättern erhalten.

Platinbestimmung:

Ber. für $C_{34}H_{44}N_6PtCl_6$		Gefunden
Pt	20.82	20.79 pCt.

Unlängst studirte P. J. Meyer[1]) das Verhalten von Dichloressigsäure auf aromatische Amine und fand dabei, während bei der Einwirkung von Dichloressigsäure auf Orthotoluidin Diorthotoluylamidoessigsäure resultirte, die ganz unerwartete Thatsache, dass dieselbe Reaktion auf Paratoluidin angewendet, nicht zur entsprechenden Diamidosäure, sondern zu einem substituirten Imesatin, zu

p-Toluyl-*p*-methylimesatin

führte.

Da mir gerade das Paraamidoäthylbenzol zur Verfügung stand, so erschien es nicht uninteressant, die angedeutete Reaktion mit genannter Base vorzunehmen, und bin ich dabei unter Innehaltung des von P. J. Meyer angegebenen Weges in der Hauptsache zu ganz analogen Resultaten gelangt.

1 Molekül Dichloressigsäure wurde mit 4 Molekülen Paraamidoäthylbenzol in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade etwa 8 bis 10 Stunden lang erhitzt, bis die zähflüssig gewordene Masse eine tiefrothe Färbung angenommen hatte; Letztere wurde darauf zur Entfernung des salzsauren Paraamidoäthylbenzols mit Wasser ausgekocht und das so gewonnene zu einem ziemlich festen Kuchen gestehende Rohprodukt in heissem Alkohol gelöst. Nach tagelangem Stehen an der Luft erhielt man undeutliche, bisweilen schön ausgebildete Krystalle von rothgelber Farbe, die aus Alkohol umkrystallisirt den aus Paratoluidin gewonnenen goldgelben Blättchen ausserordentlich ähnlich sehen.

Die Frage, ob der neu erhaltene Körper wirklich als das *p*-Phenaethyl-*p*-aethylimesatin anzusprechen sei, konnte jedoch leider durch eine Elementaranalyse direct nicht entschieden werden, da, wie später gefunden wurde, neben dem Imesatin unter noch nicht ermittelten Umständen gleichzeitig ein farbloser in Alkohol löslicher, in Wasser und kochender Salzsäure unlöslicher bei etwa 220°—225° sublimirender Körper gebildet wird, der sich von ersterem durch Umkrystallisiren aus Alkohol nicht trennen liess. Dagegen konnte der Beweis dafür, dass die Bildung von Imesatin wirklich stattgefunden hatte, durch die Ueberführung des letzteren in Aethylisatin geliefert werden.

Erhitzt man das Imesatin kurze Zeit mit verdünnter oder concentrirter Salzsäure, so löst sich dasselbe unter Bildung von Aethyl-

[1]) Diese Berichte XVI, 2261.

isatin auf, während der vorhin erwähnte farblose Körper unzersetzt zurückbleibt.

Die von P. J. Meyer bei der Bildung von Methylisatin beobachtete vorübergehende Braunfärbung der Masse tritt auch hier ganz ebenso auf und scheint mit deren Wiederverschwinden die Isatinbildung vollendet zu sein.

Aus dem Filtrat krystallisirt nach Zusatz von etwas Ammoniak das Aethylisatin in prachtvollen, langen, rothen Nadeln aus, die aus Wasser öfters umkrystallisirt den Schmelzpunkt 137° zeigten und die bei der Verbrennung die der Formel

$$C_8H_4(C_2H_5)NO_2$$

entsprechenden Zahlen lieferten.

	Ber. f. $C_{10}H_9NO_2$	Gefunden
C	68.57	68.44 pCt.
H	5.14	5.47 »

Zum Schluss möchte ich noch bemerken, dass die Versuchsbedingungen in vorliegendem Falle so wenig sicher erkannt werden konnten, dass es mir bei 6 angestellten Versuchen nur in 2 Fällen gelang das fragliche Imesatin zu erhalten, und aus diesem Grunde die P. J. Meyersche Reaction auf das Paraamidoäthylbenzol angewendet wohl verdient, einem erneuten Studium unterzogen zu werden.

Berichtigungen:

Jahrgang XVII, No. 6, S. 690, Z. 7 v. u. lies: »161°« statt »166°«.
» » » 13, » 1778, » 15 v. o. lies: »musste« statt »müsste«.
» » » 15, » 2371, » 1 v. u. lies: »weitest reichenden« statt »weiter streichenden«.
» » » 16, » 2595, » 1 v. u. lies: »Wasserstoffsuperoxyd« statt »Wasser«.
» » » 16, » 2596, » 12 v. u. lies: »Chodnew« statt »Chlodnew«.
» » » 16, » 2670, » 13 v. o. lies: »Diazoazobenzol« statt »Diazobenzol«.
» » « 16, » 2672, » 1 v. u. lies: »Combinationen der Nitrodiazobenzole mit β-Naphtylamin« statt »Combinationen von β-Diazonaphtalin mit den Nitranilinen«.

Nächste Sitzung: Montag, 8. December 1884, Abends 7½ Uhr, im Grossen Hörsaale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 35.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr. 45/46.

Sitzung vom 8. December 1884.

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

Der Vorsitzende beklagt, dass ihm die schmerzliche Pflicht obliege, die Sitzung mit einer Trauerbotschaft zu eröffnen.

Seit die Gesellschaft zum letzten Male versammelt gewesen ist, hat die Wissenschaft einen ihrer hervorragendsten Vertreter verloren. Am 25. November ist

HERMANN KOLBE

dem Kreise der Lebenden durch einen plötzlichen Tod entrückt worden.

In welchem Maasse wir von rückhaltsloser Anerkennung für die bahnbrechende Wirksamkeit des Dahingeschiedenen, von aufrichtiger Bewunderung seiner hochbedeutsamen Arbeiten erfüllt waren, davon hat unsere Gesellschaft einen unzweideutigen Beweis gegeben, als sie, kaum begründet, mit berechtigtem Stolze den Namen des gefeierten Forschers in die Liste ihrer Ehrenmitglieder eintrug.

Leider ist das so geschlungene Band nicht von Dauer gewesen. Gegensätze in den Anschauungen des neuen Vereinsgenossen und des Vorstandes der Gesellschaft, in denen es sich um eine persönliche Frage handelte, sind nicht zum Ausgleiche gekommen, und so haben wir schon nach wenigen Jahren das bei seinem Eintritt so freudig begrüsste Ehrenmitglied mit lebhaftem Bedauern aus unserer Mitte wieder ausscheiden sehen. Auch ist es uns nicht gelungen, sein Wohlwollen jemals wieder zu gewinnen.

Aber wenn unser Verein die Bundesgenossenschaft des berühmten Forschers hat entbehren müssen, so ist es uns unbenommen, dem Gefühle schmerzlicher Bewegung, mit dem uns die Kunde seines Todes erfüllt hat, der Empfindung unvergänglicher Dankbarkeit für was er Grosses in unserer Wissenschaft vollbracht hat, unverhohlen Ausdruck zu leihen.

In dieser, der Trauer gewidmeten Stunde finde ich die Sammlung nicht, ein Bild von Kolbe's tiefgreifender Lebensarbeit, welche sich

über mehr als vier Jahrzehnde erstreckt, wenn auch nur in dürftigsten Umrissen, zu entwerfen; ich kann es mir aber gleichwohl nicht versagen, an einige wenige von den vielen schönen Errungenschaften auf dem Gebiete der experimentalen Forschung, welche sich an seinen Namen knüpfen, zu erinnern. Dem Gleichalterigen und mit ihm gleichzeitig in die Wissenschaft Eingetretenen kommen begreiflich zunächst die älteren Arbeiten des Dahingeschiedenen in den Sinn.

Schon die ersten, noch in Wöhler's und in Bunsen's Laboratorien ausgeführten Untersuchungen lenkten alsbald die allgemeine Aufmerksamkeit auf den jungen Forscher. An die Entdeckung des Chlorkohlensulfids reihten sich die merkwürdigen Untersuchungen, welche er unter dem Titel: »Beiträge zur Kenntniss der gepaarten Verbindungen« im Jahre 1845 veröffentlichte. Eines der schönsten Ergebnisse dieser Untersuchungen war die Synthese der Essigsäure. Kohlenstoffchlorid, in Gegenwart von Wasser der Einwirkung von Chlor im Sonnenlichte unterworfen, geht in Chloressigsäure über, welche sich leicht zu Essigsäure reduciren lässt. Die Schranke zwischen der unorganischen und organischen Chemie war allerdings bereits gefallen; allein seit der künstlichen Erzeugung des Harnstoffs war keine andere Synthese von gleicher Einfachheit und Eleganz bekannt geworden.

Eine zweite wichtige Arbeit war die in Gemeinschaft mit Frankland verwirklichte Umwandlung des Cyanäthyls in Propionsäure. Hiermit war der Weg gezeigt, von einem Alkohole zu der Säure der benachbarten kohlenstoffreicheren Reihe zu gelangen. Wie oft ist dieser Weg seitdem beschritten worden, um ähnliche Uebergänge zu bewerkstelligen! Einige der schönsten modernen Synthesen sind eigentlich nur glückliche Ausbeutungen der hier vorgezeichneten Methode. Von ihrer Fruchtbarkeit hat uns Kolbe selbst, mehr als ein Jahrzehnd später, ein schönes Beispiel gegeben, indem er in Gemeinschaft mit Hugo Müller die Malonsäure aus der Essigsäure darzustellen lehrte. Noch heute wird diese Säure, welche gerade in den letzten Jahren Gegenstand so vieler Arbeiten gewesen ist, aus der Cyanessigsäure gewonnen.

Fast gleichzeitig mit der Arbeit über das Cyanäthyl veröffentlichte Kolbe seine grundlegenden Untersuchungen über die Elektrolyse der Valeriansäure und Essigsäure, an welche sich später Versuche über die Elektrolyse der Bernsteinsäure und Milchsäure anschlossen. Die Ergebnisse dieser Forschungen und zumal die in der Zerlegung der Valeriansäure und Essigsäure auftretenden Kohlenwasserstoffe, Valyl und Methyl, führten ihn bekantlich zu den jahrelang erfolgreich fortgesetzten Speculationen über die chemische Constitution und die Natur der organischen Radicale, welche, in seiner Prognose neuer Alkohole

und Aldehyde und in der glücklichen Classification der Alkohole gipfelnd, nicht wenig zu der herrlichen Entfaltung der organischen Chemie in unserem Zeitalter beigetragen haben.

In diese vielverzweigten Speculationen wurde allmählich die Mehrzahl der wichtigeren organischen Verbindungen hineingezogen, und wollten wir alle die Körper an uns vorüberziehen lassen, über deren Constitution Kolbe seine Ansichten ausgesprochen hat, wir würden die verschiedensten Gebiete der organischen Chemie zu durchmessen haben. Hier soll nur erwähnt werden, dass er an der Hand dieser Speculationen für die wichtige Strecker'sche Synthese des Taurins den Schlüssel fand und den Uebergang der Essigsäure in Nitromethan entdeckte.

Die tinctorialen Industrien verdanken Kolbe den schönen Farbstoff, welcher, unter dem Namen Corallin im Grossen dargestellt, sich vielfacher Anwendung erfreut. Auch heute noch wird derselbe nach dem von Kolbe in Gemeinschaft mit R. Schmitt entdeckten Verfahren, nämlich durch die Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol und Oxalsäure, gewonnen.

Der klassischen Arbeiten Kolbe's über die Salicylsäure brauchen wir nur in wenigen Worten zu gedenken, denn sie sind noch frisch in Aller Erinnerung. Schon frühzeitig hatte er dieser Säure seine Aufmerksamkeit gewidmet; im Anfange der fünfziger Jahre finden wir bereits eine Mittheilung über die Constitution derselben. Im Jahre 1859 war es ihm in Gemeinschaft mit Lautemann gelungen, durch die Einwirkung von Kohlensäure auf Phenol in Gegenwart der Alkalimetalle Salicylsäure darzustellen. Allein der zunächst eingeschlagene Weg war schwierig und zumal kostspielig, und Niemand hätte damals ahnen können, welche industrielle Zukunft schon binnen kurzer Frist dieser Säure bevorstand. Erst einige Jahre später fand Kolbe, zu der Salicylsäure zurückkehrend, dass Phenolnatrium, aus Phenol und Natriumhydrat gewonnen, in der Wärme Kohlensäure zu fixiren im Stande ist. Von diesem Augenblick ist diese Säure Gegenstand einer grossartigen Fabrikation geworden. Heute gelangt die Salicylsäure bereits in einem Umfange, welcher die kühnsten Erwartungen übertroffen hat.

Von der fruchtbaren Lehrthätigkeit Kolbe's legen die umfangreichen Schülerkreise, welche er jeder Zeit um sich versammelt hat, unzweideutige Beweise ab. Ein Theil der unter seiner Aegide ausgeführten Arbeiten ist in zwei stattlichen Bänden — der eine die Marburger, der andere die Leipziger Periode umfassend — veröffentlicht worden.

Erinnern wir uns endlich noch seiner ausgedehnten literarischen Wirksamkeit, seiner Betheiligung an dem grossen Handwörterbuche

der Chemie von Liebig, Poggendorff und Wöhler, welches er vollendet hat, seines grossen Werkes über organische Chemie, seiner kleinen Lehrbücher der Chemie, welche erst im Laufe der letzten Jahre erschienen sind, so gewinnen wir das Bild einer Lebensarbeit, wie sie vielseitiger und umfangreicher von wenigen Forschern vollbracht worden ist, und welche dem Dahingeschiedenen für alle Zeiten einen ehrenvollen Platz unter den erfolgreichen Pflegern der chemischen Wissenschaft sichern wird.

Der Vorsitzende zeigt gleichzeitig den schmerzlichen Verlust an, welchen die Gesellschaft durch den Tod von

ARTHUR HENNINGER

in Paris erlitten hat. Der Dahingeschiedene ist in der Blüthe der Jahre, der Wissenschaft und seinen Freunden entrissen worden.

Arthur Henninger, geboren 1850 in Oberursel bei Frankfurt a./M., gehörte einer deutschen Familie an, welche im Jahre 1867 ausgewandert war; er hatte sich in Frankreich, wo er seine wissenschaftliche Ausbildung erhalten hatte, naturalisiren lassen.

Schon frühzeitig war er in das Laboratorium von Wurtz eingetreten, in welchem er gemeinschaftlich mit Tollens Untersuchungen über den Allylalkohol, gemeinschaftlich mit Vogt die Synthese des Orcins ausgeführt hat. Zunächst Privatassistent von Wurtz wurde Henninger später mit der Vorbereitung der Vorlesungen desselben betraut. Im Jahre 1878 erwarb er sich auf eine bemerkenswerthe These über die Peptone hin den medicinischen Doctorgrad, um bald darauf der medicinischen Facultät als Professor aggregirt zu werden, in welcher Eigenschaft er die Vorlesungen von Wurtz, wenn es nöthig war, zu übernehmen oder zu ergänzen hatte. Später war er zum Professor an der neugeschaffenen Schule für industrielle Chemie ernannt worden.

Unter den Arbeiten Henninger's müssen die Untersuchungen über die Reduction der mehrsäurigen Alkohole, zumal des Erythrits, durch Ameisensäure besonders genannt werden; sie lehrten eine allgemeine Methode kennen, Alkohole von höherer Säurigkeit in solche von niederer umzuwandeln. Mit Lebel hat er Verbesserungen in der fractionirten Destillation eingeführt; mit Wurtz endlich Untersuchungen über Cyanverbindungen angestellt, durch welche sie zur Synthese des Biurets gelangten. Gleichzeitig hat Henninger eine umfangreiche literarische Thätigkeit ausgeübt. Er redigirte den physiologischen Theil des *Bulletin de la Société chimique*, und ist der Verfasser vieler Artikel in dem Wurtz'schen *Dictionnaire de chimie*.

Dem Uebermaasse von Arbeit, welche er sich auferlegt hatte, waren seine Kräfte nicht gewachsen. Schon seit einigen Jahren war seine Gesundheit eine schwankende gewesen. Am 4. October d. J. erlag er einer längeren Krankheit.

»Durch den Tod Henninger's« — mit diesen Worten schliesst Hanriot, sein College an der medicinischen Facultät, einen dem Freunde gewidmeten Nachruf — »hat die Facultät und die Wissenschaft einen herben Verlust erlitten; aber sein Leben hat uns eine Lehre hinterlassen: es hat uns gezeigt, was ein junger Mann ohne Vermögen, ohne Unterstützung zu vollbringen vermag, wenn ihm Wille und Arbeit zur Seite stehen.«

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

J. P. Ryder, J. O. Kendall, C. V. N. Smith, } Boston Mass., U. S. A.;
Prof. Dr. P. Ehrlich, Berlin;
Otto Goll, Basel;
Ludwig Biach, Reichenberg:
Dr. H. A. Landwehr, Dr. H. Thierfelder, } Strassburg i./E.;
Leopold Maschke, Berlin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Dr. med. B. Brunner, Prof. d. landw. Techn. Dorpat (durch A. W. Hofmann und Ferd. Tiemann);
Alessander Sella in Biella (durch A. W. Hofmann und A. Cossa);
Dr. Cesare Belloni, via Pattari 3, Dr. Feruccio Truffi, via Marsala, } Milano (durch Ferd. Tiemann und Otto Fischer);
Dr. A. Hanssen, neues chem. Institut Kiel (durch Ferd. Tiemann und L. Berend);

Alexander Naar, Conrad Gerland, Otto Sachs, Friedrich Rathgen, Karl Fröhlich, } chem. Inst., Marburg (durch Th. Zincke und W. Roser);

Dr. Théodor Chandelon, Docent an der Univers. Lüttich, rue St. Gilles 86 (durch J. Krutwig und W. Spring);

Paul Lehnkering, Marsstr. 8/o r, München (durch G. Kruess und G. Bender);

Georg Polko, stud. chem., Spiegelgasse 13, Halle a./S. (durch J. Volhard und O. Doebner);

S. Forrel, Mertzaustr., Mülhausen
Th. Stricker, W. Nassarow, S. Winckler, L. Seidemann, } Chemie-Schule, Mülhausen } (durch E. Nölting und H. Schmid);

Prof. Pasquale Freda, Direttore della Stazione Agraria, Rom (durch G. Ciamician und R. Nasini);

Dr. Arthur Heffter, Rostock (durch O. Jacobsen und O. Nasse);

J. Münch, H. de Coninck, E. Rolffs, J. Kiener, A. Abt, M. Königsberg, } Chemie-Schule, Mülhausen (durch E. Nölting und H. Schmid);

Dr. Daccami Girolamo, Assist. an dem Lab. d. Pharm. Chem. der Univers. Turin, Via di Po 18 (durch J. Guareschi und P. Giacoso);

Director Trachsler, Pasing b. München (durch E. Nägeli und J. Biedermann);

F. Lehmann, stud. rer. nat., Meckenheimerstr. 53, Bonn (durch O. Wallach und H. Klinger);

Fritz Schönfeld, Sternwarte, Felix Klingemann, Poppelsdorfer Allée, George Moove, Meckenheimerstrasse 144, Quirin Wirtz, Clemenstr. 1, John Leather, Lennéstr. 30, } Bonn (durch August Kekulé und R. Anschütz);

Dr. R. Klopsch, Assistent, Joh. Sänger, Michaël Wohmann, Eduard Hasselbach, Paul Kircheisen, Bruno Werner, Otto Kuckert, Oscar Lipschütz, Max Scheidt, Carl Immerheiser, Ignaz Fränkel, Herrmann Haupt, Jacob Mayer, Joseph Hirschberger, Dr. Bomanji-Sorabji, Khan-Bahadur, care of Prof. S. Cooke, College of Science, Poona, India;		Würzburg, chem. Laborator. der Universität (durch J. Wislicenus und F. Just);
Dr. Otto Bökmann, Ernst Oppenheimer, Alexander Nieme, Eduard Rock, Aug. Pfülf, Bernhard Heymann, Oscar Nastvogel, Joseph Degen, Anton Franzen,	Arcisstr. 1,	München (durch Cl. Zimmermann und G. Alibejoff).
Wilhelm Lodter, Carlstr. 14, I,		

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

135. Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas; Tome III, No. 6.
148. Boletin de la academia nacional de ciencias en Córdoba (Republica Argentina). Tomo VI, Entregas 1ª—3ª. Buenos Aires.
493. Williams, Albert jr. Mineral resources of the United States. Washington 1883.
1703. Allihn, F. Trichter zum Filtriren bei Luftabschluss oder in einem beliebigen Gasstrom.
1704. Baumert, G. Weitere Untersuchungen über den flüssigen Theil der Alkaloide aus Lupinus luteus. — Lupinidin.

Der Vorsitzende: A. W. Hofmann.

Der Schriftführer: A. Pinner.

Mittheilungen.

600. R. Anschütz und H. Immendorff: Ein Beitrag zur Kenntniss der Wirkung des Aluminiumchlorids.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 29. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nachdem es sich gezeigt hatte, dass aus Benzol und Acetylentetrabromid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid Anthracen erhalten werden kann, schien es möglich die Synthese methylirter und äthylirter Anthracene zu bewerkstelligen, wenn man nur das Benzol durch Toluol, Xylole oder Aethylbenzol ersetzt. Bei der Schwerlöslichkeit der homologen Anthracene war es in der That leicht aus dem Reaktionsprodukt von Toluol, Acetylentetrabromid und Aluminiumchlorid ein Dimethylanthracen zu isoliren, allein die Ausbeute war beträchtlich schlechter, als die Ausbeute an Anthracen aus Benzol, Acetylentetrabromid und Aluminiumchlorid. Auch die drei Xylole lieferten methylirte Anthracene, die Ausbeute war jedoch ausserordentlich schlecht. Bei Anwendung von Aethylbenzol gelang es überhaupt nicht mehr einen in die Anthracengruppe gehörigen Kohlenwasserstoff zu isoliren.

Ausser den festen Anthracenkohlenwasserstoffen traten bei all' diesen Reaktionen neben dem angewandten homologen Benzolkohlenwasserstoff Benzol und andere Homologe des Benzols auf, deren Bildung man nicht wohl der Wirkung des Acetylentetrabromids zuschreiben konnte. Während diese Reaktion beim Toluol gar nicht aufgefallen war, trat sie deutlich bei den Xylolen, besonders aber bei dem Aethylbenzol hervor.

Wir wiederholten daher die obigen Reaktionen unter Weglassung des Acetylentetrabromids in der Art, dass wir als Reaktionstemperatur die Siedetemperatur des betreffenden, homologen Benzolkohlenwasserstoffs wählten. Aus Toluol erhielten wir Benzol und Xylole, aus *m*-Xylol bildete sich Benzol, Toluol, Mesitylen und Pseudocumol, Aethylbenzol lieferte Benzol und Diäthylbenzole.

Die Abspaltung von Alkyl- und Phenylresten aus polyalkylirten beziehungsweise polyphenylirten Kohlenwasserstoffen ist schon früher von verschiedenen Seiten beobachtet worden, dagegen ist unseres Wissens noch kein Beispiel bekannt gewesen für die direkte Uebertragung von Alkylresten aus dem einen Molekül eines Kohlenwasserstoffs in ein anderes Molekül desselben Kohlenwasserstoffs durch Aluminiumchlorid.

Da nun ohne Zweifel die aus den homologen Benzolkohlenwasserstoffen unter dem Einfluss des Aluminiumchlorids durch Abspaltung und Uebertragung der Seitenketten gebildeten Kohlenwasserstoffe mit jedem weiter zugesetzten reaktionsfähigen Körper ebenfalls in Reaktion treten können, so leuchtet es ein, wie sehr es vom Zufall abhängt, wenn sich bei einer derartigen Reaktion glatte, brauchbare Resultate ergeben.

Schliesslich wollen wir noch eine Beobachtung anführen, die wir bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf siedendes Toluol machten. Neben Benzol, Xylolen und unverändertem Toluol fanden wir eine kleine Menge Dimethylanthracen vor, identisch mit dem Dimethylanthracen, welches aus denselben Materialien unter Zusatz von Acetylentetrabromid in beträchtlich grösserer Menge entstanden war.

Wir hoffen bald weitere in dieser Richtung gewonnene Resultate mittheilen zu können.

Bonn, 27. November.

---

601. J. M. Lovén: Ueber einige neue Sulfoderivate der Säuren der aliphatischen Reihe.

[Aus dem Berl. Univers.-Laborat. No. DLXXII.]

(Eingegangen am 30. November; vorgetr. in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Gelegentlich meiner Untersuchung über schwefelhaltige Derivate der Propionsäure[1]) schien es mir nicht ohne Interesse zu entscheiden, ob etwa Thiodilactylsäure

$$(HOCOC_2H_4)_2S$$

bei Oxydation sich einem Alkylmonosulfid analog verhalte, also in eine Sulfodipropionsäure, nach der Formel

$$(HOCOC_2H_4)_2SO_2$$

zusammengesetzt, übergehe. In der That gelang es unter Benutzung von Kaliumpermanganat als Oxydationsmittel, das erwartete Resultat zu erzielen. Ich bekam die Sulfodipropionsäure als eine gut krystallisirende, zu weiterem Studium einladende Substanz, die sich aber leider nur schwer in grösserer Menge darstellen lässt, da schon das Ausgangsmaterial, die Chlorpropionsäure, nicht leicht in genügender Quantität zu beschaffen ist.

---

[1]) Journ. für pr. Chemie 29, 366—378.

Es lag aber jetzt nahe, die Darstellung der entsprechenden Sulfodiessigsäure zu versuchen, zumal man von der in jeder beliebigen Menge zu habenden Chloressigsäure ausgehen konnte. Ein besonderes Interesse schien der erwartete Körper insofern darzubieten, als sein Aether voraussichtlich ein dem des Acetessigäthers und des Malonsäureäthers ähnliches Verhalten bei der successiven Einwirkung von Natriumäthylat und einem Haloïdäther zeigen sollte. Diese Vermuthung hat sich auch bestätigt.

Darstellung der Thiodiglycolsäure.

Eine wässerige, möglichst concentrirte Lösung von Natriummonochloracetat wurde mit einer ebenfalls concentrirten, frisch bereiteten Lösung der entsprechenden Menge Natriummonosulfid versetzt. Die Reaction erfolgte sofort unter beträchtlicher Wärmeentwickelung. Nach dem Erkalten wurde Schwefelsäure zugegeben und die Thiodiglycolsäure mit Aether ausgezogen. Die Extraction ist mehrfach zu wiederholen, und erscheint es dabei zweckmässig, zum ersten Male nur wenig Aether zu benutzen, der in diesem Falle vorzugsweise Verunreinigungen aufnimmt. Die späteren Ausschüttelungen sind dann fast völlig rein.

Diese Darstellungsweise giebt gute Ausbeute und ist jedenfalls einfacher als die von Schulze[1]), Schreiber[2]) und Andreasch[3]) angegebenen. Die Eigenschaften der wie oben erhaltenen Säure stimmten übrigens mit den von den genannten Forschern angegebenen überein. Sie krystallisirte in wohl ausgebildeten, rhombischen Tafeln, die bei 129° C. schmolzen. Das Bleisalz, ein in Wasser schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag, wurde analysirt.

	Gefunden	Ber. für $Pb(OCOCH_2)_2S$
Pb	58.22	58.31 pCt.

Darstellung der Sulfodiessigsäure.

Zu einer mit Alkalicarbonat neutralisirten Lösung von Thiodiglycolsäure wurde nach und nach Kaliumpermanganat in etwa fünfprocentiger Lösung gegeben. Da die Einwirkung von bedeutender Wärmeentwickelung begleitet ist, so scheint es rathsam, abzukühlen. Sobald die über dem Mangansuperoxyd stehende Flüssigkeit eine mehrere Minuten dauernde röthliche Farbe zeigte, was nach Zusatz von etwas mehr als der nach der Gleichung

$$3(KOCOCH_2)_2S + 4KMnO_4 + 2H_2O = 3(KOCOCH_2)_2SO_2 + 4KOH + 4MnO_2$$

[1]) Zeitschrift für Chemie 1865, 73.
[2]) Journ. für pr. Chemie 13, 472.
[3]) Diese Berichte XII, 1390.

berechneten Menge Kaliumpermanganat eintritt, wurde das weitere Zugeben unterlassen. Das Mangansuperoxyd wurde abfiltrirt und gepresst, das Filtrat durch Verdampfen concentrirt, mit Schwefelsäure versetzt und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Durch die Abdestillation des Aethers bekam ich einen krystallinischen Kuchen von der erwarteten Sulfodiessigsäure, die durch Umkrystallisiren gereinigt wurde.

Da bei der Oxydation der Thiodiglycolsäure, auch wenn gelinde erhitzt wurde, keine Schwefelsäure entstand, so glaubte ich anfangs, dass die Einwirkung glatt nach der oben angeführten Gleichung stattfände. Dies ist indessen nicht der Fall, denn die Ausbeute bleibt weit hinter der theoretischen zurück und die rohe Säure ist mehr oder weniger durch Oxalsäure verunreinigt, die zweifellos neben Sulfoessigsäure, welche zwar nicht direct nachgewiesen ist, durch die Einwirkung des Kaliumpermanganats auf schon entstandene Sulfodiessigsäure secundär gebildet wird. Diese Nebenreaction scheint durch überschüssiges Alkali begünstigt zu werden, und in der That bekam ich weit bessere Ausbeuten, als ich die oben angeführte Darstellungsweise dahin modificirte, dass ich etwa ein Drittel der anzuwendenden Thiodiglycolsäure neutralisirte und dann abwechselnd Permanganat und die rückständige Säure in kleinen Portionen zufügte, so dass die Flüssigkeit während der Operation möglichst neutral blieb. Saure Reaction veranlasst Entstehung von Schwefelsäure.

Ausserdem fand ich es besser, statt die Säure mit Aether, in den sie nur schwierig übergeht, zu extrahiren, jene als Baryumsalz auszuscheiden. Das concentrirte Filtrat von dem Mangansuperoxyd wird, wenn alkalisch, mit Salzsäure genau neutralisirt und dann durch etwas Chlorcalcium die Oxalsäure beseitigt. Die filtrirte Lösung scheidet, mit Chlorbaryum versetzt, bald das Baryumsalz mit 5 Molecülen Krystallwasser in haarfeinen, seideglänzenden Nadeln ab, die eine nicht zu verdünnte Lösung sogar erstarren machen. Von dem nach einiger Zeit unter Wasserverlust in dichten Krusten verwandelten Salz lässt sich die Mutterlauge leicht abgiessen und durch Waschen mit etwas kaltem Wasser völlig beseitigen. Durch Digestion mit etwas überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure gewinnt man daraus die freie Säure, die aus dem concentrirten Filtrat krystallisirt.

Sulfodiessigsäure, $(HOCOCH_2)_2SO_2$.

Diese Säure krystallisirt in langgestreckten, anscheinend rhombischen Tafeln, die bei 182° schmelzen. Namentlich aus verdünnter Schwefelsäure, worin die Säure schwieriger als in Wasser löslich ist, krystallisirt sie sehr schön. Sie ist luftbeständig, löst sich sehr leicht

in Wasser und Alkohol, etwas weniger leicht in Aether. Gegen 200° erhitzt, zerfällt sie glatt in Kohlensäure und Dimethylsulfon.

Analysen:

	Gefunden	Ber. für $(HOCOCH_2)_2SO_2$
C	26.39	26.37 pCt.
H	3.54	3.30 »
S	17.78	17.58 »

Wenn man eine nicht zu verdünnte Lösung von Sulfodiessigsäure in der Kälte mit Baryumhydrat oder -carbonat sättigt, so gesteht nach Kurzem die ganze Flüssigkeit zu einem Breie von feinen, verfilzten Nadeln, die in Wasser wenig löslich sind. Möglichst rasch zwischen Fliesspapier gepresst, besass das Salz einen der Formel

$$Ba(OCOCH_2)_2SO_2 + 5H_2O$$

nahezu entsprechenden Baryumgehalt.

	Gefunden	Berechnet
Ba	32.8	33.6 pCt.

Schon bei gewöhnlicher Temperatur geht es namentlich in feuchtem Zustande bald in die beständigere Modification

$$Ba(OCO\,CH_2)_2SO_2 + H_2O$$

über, die gewöhnlich zu dichten Krusten vereinigte, kleine, in Wasser wenig lösliche Prismen bildet. Dieselbe Umwandlung erleidet das wasserreichere Salz sofort beim Erwärmen mit der Mutterlauge, indem es zu einem Krystallpulver zusammensinkt.

	Berechnet	Gefunden
Ba	40.90	41.07 pCt.

Das Baryumsulfodiacetat ist nicht wasserfrei zu bekommen. Schon bei 150° fängt es an sich zu zersetzen, indem, wie ein besonderer Versuch lehrte, unter Entwickelung von Kohlensäure und Dämpfen, die sich zu einem krystallinischen Sublimat verdichten, Baryumcarbonat entsteht. Das Sublimat war in Wasser sehr leicht löslich und bildete nach dem Umkrystallisiren glänzende Nadeln oder Tafeln, die bei 110° schmolzen. Eine, so gut es mit der kleinen Menge irgend möglich war, vorgenommene Siedepunktsbestimmung ergab als annäherndes Resultat 240°. Die Analyse lieferte:

	Gefunden	Ber. für $C_2H_6SO_2$
C	25.67	25.53 pCt.
H	6.40	6.38 »

Danach hat sich der Körper als Dimethylsulfon erwiesen, das nach Saytzew[1]) bei 109° schmilzt und bei 238° siedet. Die Zer-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 144, 148.

setzung des Baryumsalzes erfolgt also auf Kosten des Krystallwassers nach der Gleichung:

$$Ba(OCOCH_2)_2SO_2 + H_2O = BaCO_3 + CO_2 + (CH_3)_2SO_2.$$

Dieselbe Reaction erfolgt beim Erhitzen mit Barytwasser in geschlossenem Rohr auf 130—140°. Das durch Destillation der freien Säure erhaltene Product erwies sich übrigens als völlig identisch mit jenem aus dem Baryumsalze.

Aethyläther, $(C_2H_5OCOCH_2)_2SO_2$.

Durch kurzes Erhitzen am Rückflusskühler von Sulfodiessigsäure mit Alkohol und etwas concentrirter Schwefelsäure und nachheriges Fällen mit Wasser erhält man den Aethyläther jener Säure. Eine kleine Menge, die gelöst bleibt, lässt sich mit Aether ausziehen.

Das Aethylsulfodiacetat bildet ein dickes, in Wasser nicht ganz unlösliches Oel von schwachem, nicht unangenehmem Geruch. Es lässt sich unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destilliren. Beim Schütteln mit Barytwasser löst sich der Aether schon in der Kälte auf und die Lösung gesteht schnell zu einem Breie von feinen Nadeln des oben beschriebenen Baryumsalzes. Wässeriges Ammoniak bewirkt unter ähnlichen Erscheinungen die Entstehung des unten zu besprechenden Amids. Mit einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat giebt der Aether einen voluminösen, amorphen Niederschlag, zweifellos die Verbindung:

$$(C_2H_5OCOCHNa)_2SO_2,$$

die ich zwar nicht isolirt habe, auf deren Existenz aber wegen der unten zu besprechenden Einwirkung des Jodmethyls und des Jodäthyls wohl getrost geschlossen werden darf. Jener Niederschlag löst sich sofort in Wasser unter Bildung von Natriumsalz.

Andere Metallderivate, analoge jenen des Acetessigäthers, habe ich nicht erhalten; gegen ammoniakalische Kupferlösung z. B. verhält sich der Sulfodiessigäther indifferent.

Analysen des Aethers:

	Berechnet	Gefunden
C	40.34	40.92 pCt.
H	5.88	6.25 »
S	13.45	13.53 »

Amid, $(H_2N.COCH_2)_2SO_2$.

Sulfuryldiessigäther löst sich beim Schütteln mit gewöhnlicher, concentrirter Ammoniakflüssigkeit auf und die Lösung erfüllt sich bald mit glänzenden Blättchen des Amids, die durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt werden können. Das Amid ist in kaltem

Wasser wenig, in heissem sehr löslich und bräunt sich gegen 200°, ohne zuvor zu schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
C	26.66	26.68 pCt.
H	4.44	4.87 »
N	15.55	15.18 »

Zu bemerkt werden verdient, dass die eben zu besprechenden Aether der mit der Sulfodiessigsäure analog zusammengesetzten höheren Homologen unter denselben Bedingungen keine krystallisirende Amide geben, sondern kaum verändert zu werden scheinen.

Sulfodipropionsäure, $(HOCOC_2H_4)_2SO_2$.

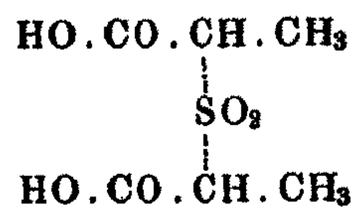
Wie oben angegeben, habe ich diese Säure schon vor der niedrigeren Homologe und zwar mutatis mutandis auf dem oben zuerst beschriebenen Wege für die Darstellung dieser erhalten.

Das Baryumsalz lässt sich für die Ausscheidung der Säure nicht benutzen, da es amorph, leicht löslich ist, dagegen geht sie aus der angesäuerten Lösung leicht in den Aether über.

Die so erhaltene Säure krystallisirt in vierseitigen, wenig schiefen Tafeln, die in Wasser, Alkohol und Aether äusserst leicht löslich sind. Die Krystalle sind luftbeständig und schmelzen bei 155—156°. Die Analysen ergaben:

	Berechnet	Gefunden
C	34.29	34.42 pCt.
H	4.76	4.56 »
S	15.24	15.24 »

Da die Säure wegen ihrer Abstammung als eine zweifach methylirte Sulfodiessigsäure,



anzusehen ist, lag es nahe ihre Synthese aus Aethylsulfodiacetat, Natriumäthylat und Jodmethyl zu versuchen.

In der etwa 20fachen Menge absoluten Alkohol wurden 2.3 g Natrium gelöst, und diese Lösung mit 11.9 g Sulfodiessigäther versetzt. Beim weiteren Zufügen von 15 g Jodmethyl trat sofort Wärmeentwickelung ein, die sich sogar bis zum Sieden steigerte, die breiige Masse verflüssigte sich, und binnen Kurzem war die alkalische Reaction fast verschwunden.

Nach dem Abdestilliren des grössten Theils des Alkohols nebst dem etwa überschüssigen Jodmethyl wurde Wasser zugesetzt und das abgeschiedene Oel mit Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung, mit Chlorcalcium von Wasser und Alkohol befreit, hinterliess beim Abdampfen eine schwach gelbliche, angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit, deren Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $(C_2H_5OCOC_2H_4)_2SO_2$
C	45.30	45.11 pCt.
H	7.09	6.77 »

Das Oel löste sich beim Schütteln mit Barytwasser leicht auf; die mittelst Kohlensäure von überschüssigem Baryumhydrat befreite Lösung gab nach dem Abdampfen eine rissige, gummiartige Masse, welche sich wiederum in Wasser leicht löste. Das Baryum wurde möglichst genau mit Schwefelsäure gefällt und das Filtrat auf dem Wasserbade concentrirt. Auch nach mehrtägigem Stehen im Exsiccator erfolgte eine Krystallisation nicht, ich extrahirte daher die eine Spur Schwefelsäure enthaltende syrupöse Flüssigkeit mit Aether. Der Abdampfungsrückstand des ätherischen Auszugs erstarrte im Exsiccator allmählich zu einer krystallinischen Masse, die zwischen Fliesspapier gepresst und aus Wasser umkrystallisirt wurde. Die so erhaltene Säure stimmte in ihren Eigenschaften mit der aus Thiodilactylsäure durch Oxydation dargestellten völlig überein.

Die Analyse lieferte:

Ber. für $(HOCOC_2H_4)_2SO_2$		Gefunden
C	34.29	34.12 pCt.
H	4.76	5.27 »

Bei trockner Destillation der (aus Sulfodiessigsäure dargestellten) Sulfodipropionsäure wurde ein öliges, bald krystallinisch erstarrendes Destillat erhalten. Der Körper, durch Umkrystallisiren aus Wasser, worin er ziemlich löslich ist, gereinigt, bildete glänzende Nadeln, die bei 70° schmolzen und auch in sonstigen Eigenschaften mit Diäthylsulfon übereinstimmten.

Sulfodibuttersäure,

$$(HOCOC_3H_6)_2SO_2 = \begin{array}{c} HOCO.CH.CH_2.CH_3 \\ | \\ SO_2 \\ | \\ HOCO.CH.CH_2.CH_3 \end{array}$$

Jodäthyl wirkt auf den natriumsubstituirten Sulfodiessigäther weit schwieriger als Jodmethyl ein. Sogar nach mehrtägigem Erhitzen am Rückflusskühler war das Gemenge von 1 Molekül des Aethers 2 Moleküle Natriumäthylat und etwas mehr als 2 Moleküle Jodäthyl nur

wenig verändert. Durch 3—4stündiges Erhitzen in einem geschlossenen Rohr auf 120—130° gelang es indessen, die Reaction herbeizuführen. Etwas Druck war vorhanden und der Rohrinhalt reagirte sogar sauer. Der wie oben bei der Einwirkung des Jodmethyls abgeschiedene Aether gab bei der Elementaranalyse kein befriedigendes Resultat, und da eine Reinigung durch Destillation aussichtslos war, wurde er mit Barytwasser zersetzt. Aus dem leicht löslichen, umkrystallisirbaren Baryumsalze wurde mit Schwefelsäure das Baryum niedergeschlagen und das concentrirte Filtrat mit Aether ausgezogen. Nach dem Verdampfen des ätherischen Auszugs blieb ein saurer Syrup zurück, der anfangs keine Neigung zur Krystallisation zeigte. Nach mehrtägigem Stehen im Exsiccator waren jedoch einige mikroskopische Krystallaggregate zu bemerken, deren Menge allmählich zunahm, so dass die Masse ziemlich vollständig erstarrte. Das abgesaugte Krystallmehl in möglichst wenig Wasser gelöst, gab bei längerem Stehen im Exsiccator wohl ausgebildete, spitze oder auch abgestumpfte, quadratische Octaëder, die bei 152° schmolzen. Die Analyse gab mit der Formel $(HOCOC_3H_6)_2SO_2$ stimmendes Resultat:

	Berechnet	Gefunden
C	40.34	40.17 pCt.
H	5.88	6.52 »

Sulfodiisobuttersäure, $(HOCOC(CH_3)_2)_2SO_2$.

Als ich zum Gemenge von 1 Molekül Aethylsulfodiacetat 2 Moleküle Natriumäthylat und 2 Moleküle Jodmethyl nach stattgefundener Einwirkung nochmals 2 Moleküle Natriumäthylat in alkoholischer Lösung setzte, entstand wiederum eine Gallerte ohne Zweifel wegen der Bildung der Verbindung:

$$(C_2H_5OCOCNaCH_3)_2SO_2.$$

Nach dem Zusatz von 2 Molekülen Jodmethyl schien in der Kälte keine Reaction einzutreten, wohl aber, wenn auch nicht ganz vollständig durch 6—8stündiges Erhitzen am Rückflusskühler.

Das wie oben abgeschiedene ätherartige Product wurde gleich mit heissem Barytwasser zersetzt. Aus der mittelst Kohlensäure von überschüssigem Baryt befreiten Lösung krystallisirten feine, glasglänzende Nadeln, die an das wasserreichere Baryumsulfodiacetat etwas erinnerten. Das Salz ist in kaltem Wasser wenig, in heissem ziemlich löslich und krystallisirt daraus unverändert. Eine Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $Ba(OCOC_3H_6)_2SO_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$
H_2O (bei 100°)	11.3	10.8 pCt.
Ba	32.3	32.1 »

Das Salz, durch überschüssige, verdünnte Schwefelsäure zersetzt, gab die freie Säure, die aus dem concentrirten Filtrat krystallisirte. Sie ist ebenso wie die Sulfodiessigsäure in einigermaassen concentrirter Schwefelsäure wenig löslich, der Krystallhabitus erinnert aber mehr an den der Sulfodipropionsäure. Schmelzpunkt 188°.

Analysen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $(HOCOC_3H_6)_2SO_2$
C	40.1	40.1	40.3 pCt.
H	6.4	6.2	5.9 »

Obige zwei Sulfodibuttersäuren werden sich wahrscheinlich auch aus den bis jetzt unbekannten schwefelsubstituirten Buttersäuren durch Oxydation darstellen lassen. Ueber Versuche in dieser Richtung, sowie über andere, bezüglich der Sulfodiessigsäure hoffe ich in Bälde Weiteres berichten zu können.

602. Francis R. Japp und N. H. J. Miller: Ueber Additions- und Condensationsverbindungen der Diketone mit Ketonen. I.

(Eingegangen am 1. December; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer vorläufigen Mittheilung [1]) hat der Eine von uns erwähnt, dass bei der Einwirkung von Kalilauge auf ein Gemisch von Phenanthrenchinon und Aceton zwei Additionsverbindungen sich bilden. Als Hauptprodukt erhält man das Diacetonphenanthrenchinon, $C_{20}H_{20}O_4$; nebenbei in kleiner Menge entsteht das Acetonphenanthrenchinon, $C_{17}H_{14}O_3$. Letztere Verbindung ist schon früher auf indirektem Wege erhalten worden [2]).

In der gegenwärtigen Mittheilung wollen wir diese Reaktion und die dabei entstehenden Verbindungen ausführlicher beschreiben.

[1]) Diese Berichte XVI, 282.

[2]) Japp und Streatfeild, Chem. Soc. Journ. 1882, Trans. 270.

I. Phenanthrenchinon und Aceton.

Einwirkung einer kleinen Menge Kali auf Phenanthrenchinon und Aceton.

50 g sehr fein vertheilten Phenanthrenchinons wurden mit 43 g reinen Acetons (also auf 1 Mol. Phenanthrenchinon 3 Mol. Aceton) in ein kleines Kölbchen eingeführt und 2 ccm einer concentrirten Kalilösung (spec. Gew. 1.27) zugegeben. Beim Umschütteln trat eine Reaktion ein, die mit einer beträchtlichen Temperaturerhöhung verbunden war. Das Phenanthrenchinon ging in Lösung über, und die Flüssigkeit bekam eine dunkle Färbung. Nachdem dieselbe einige Stunden gestanden hatte, war sie zu einer gelblichbraunen Masse erstarrt. Diese wurde aufgelockert und mit Aether gewaschen. Das Rohprodukt wurde so als ein gelbliches Pulver erhalten.

Bei Anwendung verdünnter Kalilauge wird das Phenanthrenchinon nur oberflächlich mit der neuen Verbindung überzogen.

Das gelbliche Pulver wurde in kochendem Aceton aufgelöst, in dem es nur wenig löslich ist. Aus dieser Lösung scheidet es sich bei freiwilliger Verdunstung[1]) in kurzen, gut ausgebildeten schiefen Prismen aus, welche zwischen 150—160° gelb werden und bei 187° unter Acetonentwickelung schmelzen. Die Substanz, welche zurückbleibt, ist unreines Phenanthrenchinon.

Einige andere, aus Aceton und Phenanthrenchinon erhaltene und noch zu beschreibende Substanzen verhalten sich ebenso beim Schmelzen. Die gefundenen Schmelzpunkte, welche zwischen 180—190° liegen, gehören also nicht den Substanzen, sondern dem bei ihrer Zersetzung gebildeten unreinen Phenanthrenchinon an.

Die Analysen ergaben Zahlen, die mit der Formel $C_{20}H_{20}O_4$ übereinstimmen.

	Berechnet für $C_{20}H_{20}O_4$	Gefunden I.	II.	III.
C	74.07	73.93	74.11	73.82 pCt.
H	6.18	6.47	6.50	6.34 »

Die Analysen I und II wurden mit demselben Präparat gemacht, die Analyse III mit einem zweiten.

Die Reaktion lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_{14}H_8O_2 + 2C_3H_6O = C_{20}H_{20}O_4.$$

---

[1]) In der oben citirten vorläufigen Mittheilung, welche in englischer Sprache eingesendet worden war, sind die Worte »by spontaneous evaporation« (bei freiwilliger Verdunstung) irrthümlich durch »unter freiwilliger Erwärmung« verdeutscht worden. (Diese Berichte XVI, 283.)

Die Verbindung wird Diacetonphenanthrenchinon genannt, und ihre Constitution wird durch die Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_4 \cdots C(OH) \cdots CH_2 \cdots CO \cdots CH_3 \\ | \qquad\quad \vdots \\ C_6H_4 \cdots C(OH) \cdots CH_2 \cdots CO \cdots CH_3 \end{array}$$

ausgedrückt.

Die dunkel gefärbte ätherische Flüssigkeit, welche bei der Darstellung des Diacetonphenanthrenchinons erhalten worden war, wurde beim Schütteln mit Thierkohle entfärbt. Beim freiwilligen Verdunsten der Lösung schieden sich farblose Krystalle aus, welche leicht durch ihren Schmelzpunkt (90°) als Monacetonphenanthrenchinon zu erkennen waren.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Diacetonphenanthrenchinon. — Einige Gramm der oben beschriebenen Verbindung wurden mit wenig Essigsäureanhydrid so lange gekocht, bis gerade alles in Lösung gegangen war. Beim Abkühlen schieden sich Krystalle aus, welche mit Aether gewaschen und dann aus Benzol umkrystallisirt wurden. Die so erhaltene Substanz bildet farblose, zugespitzte Prismen, welche bei 179—181° schmelzen.

Die Analyse ergab Zahlen, welche zur Formel: $C_{20}H_{18}O_3$ stimmten:

	Berechnet für $C_{20}H_{18}O_3$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	78.43	78.13	78.18 pCt.
H	5.88	6.31	5.94 »

Diese Analysen wurden mit verschiedenen Präparaten gemacht.

Die Verbindung wird also aus dem Diacetonphenanthrenchinon durch Entziehen von einem Molekül Wasser gebildet und wird Dehydrodiacetonphenanthrenchinon genannt:

$$C_{20}H_{20}O_4 - H_2O = C_{20}H_{18}O_3.$$

Versuche, die mit dieser Verbindung gemacht wurden, vermögen nicht ihre Constitution zu bestimmen. Es gelang nicht, eine Additionsverbindung mit Brom zu erhalten.

In Anbetracht der Thatsache, dass vom Monoacetonphenanthrenchinon durch Essigsäureanhydrid kein Wasser sich abspalten lässt, gewinnt die Ansicht an Wahrscheinlichkeit, dass bei der Bildung der obigen Verbindung die Wasserabspaltung zwischen den beiden Hydroxylen stattfindet und dass so eine ätherartige Bindung erzeugt wird.

Einwirkung von überschüssigem Kali auf Phenanthrenchinon und Aceton.

Wenn ein Ueberschuss von Kalilösung bei dieser Reaktion angewendet wird, so ist die Ausbeute des Diacetonphenanthrenchinons nicht so gut, und die ätherischen Waschungen enthalten eine neue

Verbindung. Diese wurde mehrere Male aus Benzol umkrystallisirt, bis sie constant bei 195° schmolz. Aus ihrer Lösung in Benzol scheidet sie sich in Gruppen von kleinen Nadeln aus, welche unter dem Mikroskop als lange zugespitzte Prismen erscheinen.

Eine Analyse ergab Zahlen, die zu der Formel $C_{17}H_{12}O_2$ führen:

	Ber. f. $C_{17}H_{12}O_2$	Gefunden
C	82.25	82.15 pCt.
H	4.85	5.01 »

Die Verbindung ist also ein Condensationsprodukt des Phenanthrenchinons mit Aceton und wird Dehydroacetonphenanthrenchinon genannt:

$$C_{14}H_8O_2 + C_3H_6O = C_{17}H_{14}O_3 + H_2O.$$

Sie wird wahrscheinlich aus Monoacetonphenanthrenchinon durch Austritt von einem Molekül Wasser gebildet. Die correspondirende Umwandlung des Monoacetonbenzils wird später beschrieben werden. Die Schwierigkeit diese Substanz in etwas grösserer Menge zu erhalten, verhinderte das Studium ihrer Reaktionen. Ihre Constitution ist aber aller Wahrscheinlichkeit nach der des Condensationsproduktes von Benzil mit Aceton analog.

Acetonphenanthrenchinon.

Um die Reaktionen dieser Verbindung zu studiren, wurde eine Menge derselben aus Acetonphenanthrenchinonimid nach einer von Japp und Streatfeild [1]) erwähnten, aber nicht weiter ausgearbeiteten Methode dargestellt. Diese Methode besteht darin, dass man die obengenannte Verbindung mit wässriger Oxalsäurelösung zersetzt. Dies wurde folgendermaassen mit gutem Resultat ausgeführt. 50 g Phenanthrenchinon wurden in einem Kolben mit 60 g Aceton und 40 ccm concentrirtem wässerigen Ammoniak geschüttelt. Das gebildete Acetonphenanthrenchinonimid wurde abfiltrirt und mit Aether gewaschen. Das Rohprodukt wurde dann, ohne es von dem anhängenden Aether zu befreien, in Wasser suspendirt und der so erhaltene dicke Brei unter fortwährendem Umrühren in eine kalte Lösung von 90 g krystallisirter Oxalsäure in 800 g Wasser gegossen. Fast Alles ging in Lösung; aber in kurzer Zeit wurde die Flüssigkeit trübe, und die Ausscheidung von feinen Nadeln des Acetonphenanthrenchinons begann. Nach zweitägigem Stehen wurde abfiltrirt und mit Wasser gewaschen, um Oxalsäure zu entfernen. Der Körper wurde dann an der Luft getrocknet und in Aether gelöst. Bei freiwilliger Verdunstung der ätherischen Lösung wurden grosse, glänzende, prismatische Krystalle des Monoacetonphenanthrenchinons erhalten. Die letzte ätherische

[1]) loc. cit.

Mutterlauge, welche etwas dunkel ist, wird beim Schütteln mit frischgeglühter Thierkohle entfärbt. Die Ausbeute beträgt etwa 75 pCt. vom Gewicht des angewendeten Phenanthrenchinons.

Reduktion des Acetonphenanthrenchinons. — Einige Gramm der Substanz wurden in kaltem Eisessig gelöst und kleine Mengen Zinkstaub nach und nach zugegeben. Um Temperaturerhöhung zu vermeiden, wurde der Kolben in kaltes Wasser gestellt. Nach einigen Tagen wurde in Wasser gegossen. Die gefällte Substanz nebst dem überschüssigen Zinkstaub wurde dann abfiltrirt, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und mit Aether extrahirt. Die bei Verdunstung des Aethers zurückbleibende unreine Substanz wurde aus Alkohol umkrystallisirt, wobei sie von einer rothen Schmiere befreit wurde. Aus ihrer alkoholischen Lösung scheidet sie sich in langen feinen Nadeln aus, welche beim Umkrystallisiren constant bei 121° schmelzen. Die Verbindung löst sich fast in allen Verhältnissen in Aether und Chloroform; sie ist leicht löslich in kochendem und fast unlöslich in kaltem Alkohol. Sie sublimirt ohne Zersetzung in federartigen Krystallen.

Die analytischen Zahlen führten zur Formel:

$$C_{17} H_{12} O.$$

	Berechnet für $C_{17}H_{12}O$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	87.93	87.62	87.68 pCt.
H	5.17	5.49	5.40 »

Diese Analysen wurden mit verschiedenen Präparaten gemacht.

Bei der Bildung dieser Verbindung nimmt ein Molekül Acetonphenanthrenchinon ein Molekül Wasserstoff auf unter Ausscheidung von zwei Molekülen Wasser:

$$C_{17}H_{14}O_3 + H_2 = C_{17}H_{12}O + 2H_2O.$$

Wenn Brom zu einer Lösung der Substanz in Chloroform gegeben wird, verschwindet sofort die Farbe des Broms und ein Bromderivat scheidet sich aus. Die Ausbeute an dieser Verbindung war eine geringe und es konnte nicht genug zu Analysen erhalten werden.

Einwirkung von verdünntem Kali auf Acetonphenanthrenchinon in alkoholischer Lösung. — Zu einer alkoholischen Lösung der Substanz wurden einige Tropfen sehr verdünnter Kalilauge hinzugefügt. Die Flüssigkeit nahm sogleich eine gelbe Farbe an, und es fand bald eine Ausscheidung von kleinen Krystallen statt. Nach 24stündigem Stehen wurde die Flüssigkeit abgegossen, die gelblich gefärbten Krystalle mit Alkohol gewaschen und aus kochendem Benzol umkrystallisirt, bis sie ganz farblos waren. Die so erhaltene Substanz bildet sehr kleine, prismatische Krystalle, welche beim Erhitzen auf 150—160° gelblich werden und bei 190° unter Gasentwick-

lung schmelzen, indem ein dunkelgelber Rückstand von Phenanthrenchinon hinterlassen wird. Sie ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich und scheidet sich aus ihrer Lösung in Benzol nur bei langem Stehen aus.

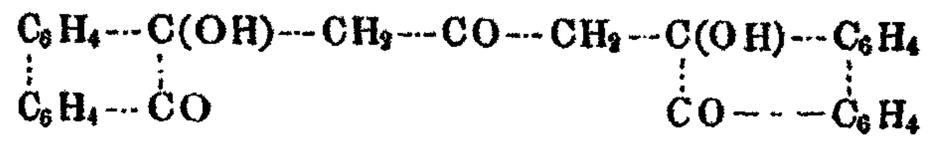
Bei der Verbrennung ergaben sich Zahlen, die mit der Formel $C_{31}H_{22}O_5$ übereinstimmen:

	Ber. für $C_{31}H_{22}O_5$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	78.48	78.28	78.14 pCt.
H	4.63	4.80	4.80 »

Die Bildung dieser Verbindung wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$2\,C_{17}H_{14}O_3 = C_{31}H_{22}O_5 + C_3H_6O.$$

Sie enthält also die Elemente von einem Molekül Aceton mit zwei Molekülen Phenanthrenchinon und wird Acetondiphenanthrenchinon genannt. Aller Wahrscheinlichkeit nach besitzt sie die Constitution:



Es sind also drei Verbindungen, die die Elemente von Phenanthrenchinon und Aceton in verschiedenen Verhältnissen enthalten:

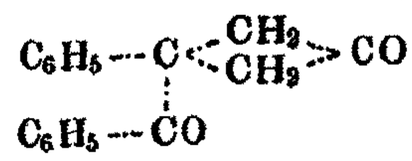
Aceton	Phenanthrenchinon	Resultirende Verbindung
1 Mol. +	1 Mol.	= $C_{17}H_{14}O_3$ (Acetonphenanthrenchinon),
2 » +	1 »	= $C_{20}H_{20}O_4$ (Diacetonphenanthrenchinon),
1 » +	2 »	= $C_{31}H_{22}O_5$ (Acetondiphenanthrenchinon).

Einwirkung von Kali auf in Aceton gelöstes Acetonphenanthrenchinon. — Wenn man zu einer kalten concentrirten Lösung des Acetonphenanthrenchinons in Aceton einen Ueberschuss von Kalilauge (specifisches Gewicht 1.27) giebt, so tritt unter beträchtlicher Temperaturerhöhung eine Reaktion ein, und die Flüssigkeit wird dunkel gefärbt. Die flüssige Schicht, welche auf der Oberfläche der Kalilauge schwimmt, erstarrt beim Abkühlen und wird dann mit Aether gewaschen und aus Aceton umkrystallisirt. Es wurden auf diese Weise charakteristische, bei 187° schmelzende Krystalle des Diacetonphenanthrenchinons erhalten, welche nach der folgenden Gleichung entstanden waren:

$$C_{17}H_{14}O_3 + C_3H_6O = C_{20}H_{20}O_3.$$

Wir haben die obigen Reaktionen auch auf andere Ketone und Diketone mit Erfolg ausgedehnt, worüber wir nächstens zu berichten

gedenken. Als wichtigstes Resultat der Untersuchung wollen wir gleich erwähnen, dass es uns gelungen ist, aus Benzil und Aceton ein Condensationsprodukt, Dehydracetonbenzil, $C_{17}H_{14}O_2$, zu erhalten, welches seinem Verhalten nach die merkwürdige Constitution



zu besitzen scheint.

London, im November. Normal School of Science.

---

603. C. Marignac: Ueber einen Aufsatz von Dr. G. Brügelmann betreffend Krystallisation.

(Eingegangen am 4. December; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einem kürzlich erschienenen Aufsatz über Krystallisation [1]) widerlegt Dr. G. Brügelmann die Einsprüche, welche von Herrn Kopp [2]) und von mir [3]) gegen seine Theorie erhoben worden sind. Ihm gemäss beweisen unsere Versuche keineswegs, dass Körper von verschiedener atomischer Zusammensetzung keine Mischkrystalle bilden können, sondern nur dass sich keine solchen bilden können unter den Bedingungen, unter denen wir gearbeitet haben.

Indessen haben Herr Kopp und ich versucht, uns in die von Dr. G. Brügelmann aufgestellten Bedingungen zu versetzen. Es würde also ein sehr grosser Unterschied herrschen zwischen der Bildung von Mischkrystallen durch Körper von derselben atomischen Zusammensetzung und derjenigen, welche sich zeigt zwischen Körpern verschiedener Constitution. Die erste wäre so leicht, dass man sie durch kein Mittel verhindern könnte, währenddem die zweite so schwer, dass sie nur Dr. G. Brügelmann gelungen ist.

Was nun die neuen, durch Dr. G. Brügelmann studirten Thatsachen in seinem letzten Aufsatze betrifft, Thatsachen, welche sich ausschliesslich auf Mischungen, die man durch Schmelzen und Erkälten erhalten hat, beziehen, so scheinen dieselben geeigneter zu sein, gegen seine Theorie als für dieselbe zu sprechen. Er hat constatirt,

---

[1]) Diese Berichte XVII, 2359.
[2]) Diese Berichte XVII, 1105.
[3]) Archives des sciences physiques et naturelles, avril 1884.

dass mehrere Salze, die durchaus keine analoge Zusammensetzung haben, sich durch Schmelzen mischen können; er hat die physikalischen Eigenschaften der Körper, die er durch Festwerden dieser Mischungen erhalten hat, studirt, unter andern ihre Aktion auf das polarisirte Licht; aber er sagt in seinem Aufsatze kein Wort, welches berechtigt vorauszusetzen, dass er diese Mischungen im Zustande bestimmter Krystalle erhalten hat. Alle die Eigenschaften, welche er angiebt, würden sich eben so gut auf amorphe Körper, oder auf eine verworrene Mischung verschiedener Krystalle beziehen.

Es scheint daraus hervorzugehen, dass Dr. G. Brügelmann die Mischkrystalle, welche in ihrer krystallographischen Form aus ausgebildeten Individuen bestehen, und in allen ihren Theilen identische Zusammensetzung haben, nicht unterscheidet von den verworrenen Mischungen krystallinischer Elemente verschiedener Natur.

Es ist gewiss, dass die von Herrn Kopp und mir gemachten Einwendungen sich nicht mehr diesem Falle anpassen, und dass niemand zweifeln wird, dass, wenn zwei gemischte Körper im gasförmigen oder flüssigen Zustande augenblicklich in den festen Zustand übergehen, ihre Krystalle vermischt bleiben werden. Eine solche Verwechslung zwischen zwei so scharf unterschiedenen Phänomenen muss höchst unwahrscheinlich erscheinen, sie ist indessen nicht grösser, als diejenige, welche Herr G. Brügelmann in allen seinen Rechnungen macht zwischen den Gewichten und Volumen der Körper.

Man sieht in der That leicht ein, dass alle Zahlen, durch welche er die berechneten mittleren Dichten der Mischungen, die er studirt hat, ausdrückt, vollständig ungenau sind, und dass er dieselben erhalten hat in der Voraussetzung, dass das Verhältniss der Gewichte zweier Körper, welche jede Mischung bilden, auch das Verhältniss ihrer Volumen repräsentiren.

Es ist schwer zu verstehen, dass er nicht aufgehalten worden ist durch die Unwahrscheinlichkeit der Resultate, zu denen er gelangt ist, und dass er z. B. annehmen konnte, — wie sich dies ergeben würde aus den Zahlen, durch welche er die reellen und die berechneten Dichten der Mischungen von Chlorkalium und Chlorblei ausdrückt, — dass die Mischung, welche von gleichen Gewichtstheilen der beiden Salze gebildet wird, im Augenblicke ihrer Verschmelzung eine Vermehrung des Volums um mehr als 30 pCt. erfährt.

604. Edv. Hjelt: Ueber Aethylidenäthenyltricarbonsäure.

(Eingegangen am 4. Dec.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nach Friedrichs [1]) Untersuchungen ist das Chloratom in der α-Chlorcrotonsäure (Sdp. 97.5°) sehr fest an Kohlenstoff gebunden. Er fand, dass diese Verbindung von Natriumäthylat oder verdünnter Kalilösung nicht angegriffen wird. Durch concentrirte Lösung wird sie gespalten. Mit Natriummalonsäureester reagirt aber der α-Chlorcrotonsäureester sehr leicht. Beim Zusammenbringen von einem Moleküle Ester und einem Moleküle Natriummalonsäureester tritt Umsetzung unmittelbar ein, und nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade ist die Reaktion vollendet. Die erhaltene Masse reagirt neutral. Der auf gewöhnliche Weise abgeschiedene Ester siedet fast vollständig zwischen 285—287°. Er wurde mit einem grossen Ueberschusse von Kalihydrat (dreifacher theoretisch berechneter Menge) verseift. Nach Zusatz von Schwefelsäure wurde durch Extraktion mit Aether eine feste Säure erhalten, welche nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bei 185° schmilzt.

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_8O_6$
C	45.0	44.7 pCt.
H	4.4	4.3 »

Die Säure muss ihrer Bildung nach folgende Constitution haben:

$$\begin{array}{l} CH_3 \text{---} CH = C \text{---} CH(CO_2H)_2 \\ \qquad\qquad\qquad\quad \vdots \\ \qquad\qquad\qquad\quad CO_2H \end{array}$$

und ist demnach als Aethylidenäthenyltricarbonsäure zu bezeichnen. Sie ist ziemlich leicht löslich in Wasser, schwerer löslich in Aether. Beim Schmelzen (185°) giebt sie Kohlensäure ab und lässt eine nicht erstarrende gummiähnliche Masse zurück, aus der ich bis jetzt keine krystallisirte Säure habe erhalten können. Es wäre die Bildung von der mit der Hydromuconsäure isomeren Aethylidenbernsteinsäure zu erwarten.

Die Baryum- und Calciumsalze der Säure sind in kaltem Wasser leicht löslich; bei Erwärmen ihrer Lösungen scheiden sie sich aber pulverförmig ab (das Calciumsalz jedoch in geringerem Maasse), und lösen sich wieder vollständig beim Erkalten. Das Silbersalz fällt flockig aus, und hat die Zusammensetzung $C_7H_5Ag_3O_6$.

Als der Ester dieser Säure einmal mit Alkali, das nicht in grösserem Ueberschuss zugesetzt war, verseift wurde, entstand eine ölige Säure. Nachdem diese aber in Wasser gelöst und in den Exsiccator

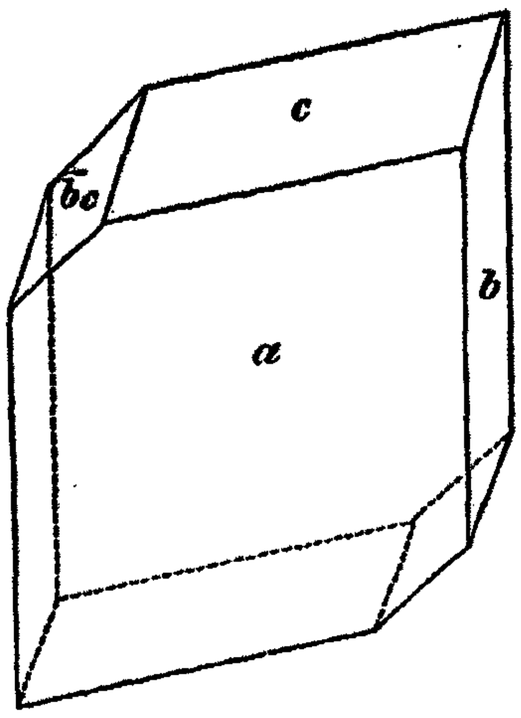
[1]) Ann. Chem. Pharm. 219, 351.

gestellt wurde, entstand binnen Kurzem eine Krystallmasse von klaren, grossen und gut ausgebildeten Individuen. Die Krystalle schmolzen bei 70°.

Die Analyse gab:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{12}O_6 + 3H_2O$
C	39.65	40.0 pCt.
H	6.4	6.6 »

Es war der doppelt saure Ester der oben beschriebenen Tricarbonsäure entstanden, welcher mit 3 Molekülen Wasser krystallisirt. Bei weiterer Einwirkung von Kalihydrat geht sie in die Tricarbonsäure über. Die Baryum- und Calciumsalze dieses sauren Esters sind in warmem Wasser löslich.



Im Exsiccator verwittern die Krystalle schnell und verlieren 2 Moleküle ihres Krystallwassers. Die rückständige Verbindung $C_9H_{12}O_6 + H_2O$ schmilzt bei 145°.

Herr Professor F. J. Wiik hatte die Güte die gut ausgebildeten Krystalle der Verbindung $C_9H_{12}O_6 + 3H_2O$ zu messen. Aus seiner detaillirten Beschreibung der Krystalle nehme ich folgende Daten:

Krystallsystem triklinisch.

Die Krystalle zeigen gewöhnlich nur die drei Pinakoidflächen *a* (100), *b* (010) und *c* (001) mit folgenden Winkeln:

$$a : c = 51^0\ 33'$$
$$a : b = 74^0\ 56'$$
$$b : c = 95^0\ 20',$$

woraus durch Berechnung die Achsenwinkel

$$\alpha = 70^0\ 32',\ \beta = 132^0\ 48',\ \gamma = 104^0\ 44'$$

erhalten werden.

Einige kleinere Krystalle zeigten eine kleinere Pyramidfläche, die Ecke von Combination *a b c* abstumpfend, also $\bar{a}\ b\ c$ ($\bar{1}11$), deren Winkel mit *a* und *b* gemessen wurden:

$$a : \bar{a}\ b\ c = 78^0\ 50'$$
$$b : \bar{a}\ b\ c = 64^0\ 9',$$

woraus sich das Achsenverhältniss

$$a : b : c = 0.9111 : 1 : 0.7553$$

berechnet.

In den grösseren Krystallen kommt bisweilen die Fläche $\bar{b}\,c\,(0\bar{1}1)$ vor, deren Flächen resp. Normalwinkel doch nicht genau gemessen werden konnten.

Die Bildung eines sauren Esters bei Verseifung eines substituirten Malonsäureesters mit einem geringen Ueberschuss von Kalihydrat habe ich schon früher einmal beobachtet. Ich erhielt nämlich aus dem Ester der Isopropyläthenyltricarbonsäure[1]) eine Verbindung $C_{10}H_{16}O_6$, welche bei ungefähr 90° schmolz und sich als der zweifach saure Ester dieser Säure erwies.

Helsingfors, Universitätslaboratorium.

605. Edmund O. von Lippmann: Ueber das Vorkommen von Leucin und Tyrosin in der Rübenmelasse.

(Eingegangen am 4. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit habe ich in einer kleinen Notiz das Vorkommen einer einbasischen Säure $C_5H_7NO_3$ in der Melasse erwähnt, welche ich mit der von Schützenberger[2]) bei der Zersetzung des Albumins durch Barythydrat erhaltenen Glutiminsäure, sowie vermuthlich mit der von Haitinger[3]) durch Erhitzen von Glutaminsäure gewonnenen Pyroglutaminsäure, identisch fand. Am Schlusse jener Arbeit heisst es: »Es lag hiernach nahe, zu vermuthen, dass die Glutiminsäure aus den Eiweissstoffen der Rübe erst während der Fabrikation in Folge der fortgesetzten Einwirkung des Aetzkalkes und der Alkalien entstanden sei; dass auf diese Weise das Auftreten nicht unerheblicher Mengen Asparaginsäure, Glutaminsäure und anderer stickstoffhaltiger Körper in der Melasse sich am besten erklären lasse, hat mir schon seit langem wahrscheinlich geschienen.« Obwohl nämlich schon die Rüben selbst oft sehr beträchtliche Mengen Asparagin und Glutamin enthalten, die bei der Scheidung der Säfte in Ammoniak und die betreffenden Säuren zerfallen, so glaube ich doch, dass hierin nicht die alleinige Quelle des Auftretens dieser Säuren in der Melasse zu suchen ist, und sehe mich hierin durch den Umstand bestärkt, dass nicht nur diese beiden Säuren, sondern auch noch andere charakteristische und

---

[1]) Diese Berichte XVI, 2621.
[2]) Annales de Chimie V, 16, 289.
[3]) Wiener Monatshefte 3, 228.

wohlbekannte Abbauprodukte des Albumins in der Melasse vorkommen, so dass derartige Stoffe vermuthlich den grössten Theil der noch nicht näher bekannten stickstoffhaltigen Bestandtheile derselben bilden. Zu dieser Mittheilung seien zunächst nur zwei dieser Substanzen erwähnt, das Leucin und das Tyrosin, deren Isolirung mir bereits vor längerer Zeit gelungen ist.

Das Rohmaterial zu dieser Untersuchung erhielt ich zu Ende der Campagne aus einer Fabrik, die Melasse nach dem Elutionsverfahren entzuckerte, und in deren zur Auslaugung des Zuckerkalkes dienendem Alkohol Ammoniak in bedeutender Menge angehäuft war, wie dies im Laufe der Arbeit häufig vorzukommen pflegt. Eine grössere Menge der alkoholischen Abfalllauge war behufs Anstellung eines Versuches, auf dessen Zweck hier nicht weiter einzugehen sein wird, mit Schwefelsäure neutralisirt und sodann einige Zeit stehen gelassen worden, wobei ein ziemlich compakter Niederschlag entstand. Die überstehende Lauge hatte man abgezogen, entgeistet und hierauf stark eingedampft; sie stellte eine dicke, trübe, dunkel gefärbte Masse dar, aus der sich auch bei längerem Stehen in der Kälte nichts mehr ausschied. Behufs näherer Erforschung wurde dieselbe zunächst wieder in viel heissem Wasser gelöst und, da sie sauer reagirte, mit Bleizucker vorsichtig neutralisirt; es bildeten sich starke Niederschläge, die man ohne Schwierigkeit abfiltriren und auswaschen konnte, deren Untersuchung indess nichts Neues ergab. Die Lösung, die, mit Schwefelwasserstoff geprüft, nur wenig Schwefelblei zeigte, wurde abermals stark eingedampft und die dickflüssige Masse in einen starken Ueberschuss hochprocentigen Alkohols eingetragen; sofort schied sich eine grosse Menge eines gummösen, zähen Niederschlages aus, der sich durch Erwärmen der Lösung noch vermehrte. Nach einiger Zeit wurde die Flüssigkeit abgegossen und der Niederschlag noch mehrmals mit neuen Mengen heissen, starken Alkohols digerirt, und schliesslich am Rückflusskühler ausgekocht. Derselbe wurde hierbei noch zäher und klebriger; er erwies sich in Wasser löslich, wurde aus der concentrirten Lösung durch Bleiessig theilweise gefällt und schied aus Fehlingscher Lösung einen dunklen, schleimigen Niederschlag ab, enthielt also wahrscheinlich hauptsächlich Dextran, die von Scheibler in seiner klassischen Arbeit über die plasmatischen Stoffe der Zuckerrübe entdeckte Gummiart.

Die alkoholischen Lösungen, deren Volum ein sehr bedeutendes war, wurden successive vereinigt und abgedampft; es hinterblieb ein ziemlich heller Syrup, der in siedendem Wasser vollkommen löslich war, mit Bleiessig tropfenweise versetzt eine nicht unbedeutende Fällung ergab, und hierauf durch Kochen mit Knochenkohle, obwohl unter erheblichem Materialverlust, fast völlig entfärbt werden konnte. Das stark eingedickte Filtrat, welches beim Stehen wieder nach-

dunkelte, schied nach einiger Zeit Krystalle ab; als deren Menge nicht weiter zunahm, wurde die Mutterlauge abgegossen und noch weiter concentrirt, worauf sich nach mehreren Wochen eine zweite Krystallisation bildete. Beide wurden durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt und schliesslich die Substanzen in farblosen Nadeln resp. Blättchen erhalten; die erste Krystallisation erwies sich als Tyrosin, die zweite als ein Gemenge von Tyrosin und Leucin, aus welchem dieses, das in Alkohol beträchtlich löslicher ist, leicht abgeschieden werden konnte.

Das Leucin bildete weisse Blättchen, die bei 168° (uncorr.) schmolzen, theilweise sublimirten, in kaltem Wasser und Alkohol nur wenig, in heissem aber bedeutend löslicher waren, und das specifische Gewicht 1.282 zeigten. Die Analyse ergab: Gefunden 54.75 pCt. C, 10.10 pCt. H, 10.48 pCt. N, 24.67 pCt. O; für $C_6H_{13}NO_2$ berechnet sich 54.96 pCt. C, 9.93 pCt. H, 10.69 pCt. N, 24.42 pCt. O. Die Scherer'sche Reaktion: Erwärmung des farblosen Rückstandes, der beim Verdampfen mit etwas Salpetersäure auf dem Platinbleche entsteht, unter Zusatz von wenig Natronlauge, wobei sich die Substanz unter Gelbfärbung zu einem kugligen, das Blech nicht benetzenden Tropfen zusammenzieht, zeigte sich in vollkommener Weise; desgleichen schieden sich beim Erkalten der mit Kupferoxydhydrat gekochten wässerigen Lösung die charakteristischen hellblauen Schüppchen der Kupferverbindung $(C_6H_{12}NO_2)_2Cu$ ab. In Salzsäure löst sich Leucin mit Leichtigkeit auf, und wird aus der concentrirten Lösung durch Zusatz von Platinchlorid in Form eines gelben krystallinischen Doppelsalzes gefällt, welches schon Gorup-Besanez[1]) beobachtet, aber nicht analysirt hat; die Zusammensetzung desselben ist $2(C_6H_{13}NO_2 . HCl) . PtCl_4$, wofür sich Pt = 29.04 pCt. berechnet, während 28.96 pCt. gefunden wurde.

Das Tyrosin krystallisirte in schönen glänzenden Nadeln, deren Analyse 59.60 pCt. C, 6.25 pCt. H, 7.44 pCt. N und 26.71 pCt. O ergab, während die Formel $C_9H_{11}NO_3$ 59.67 pCt. C, 6.08 pCt. H, 7.73 pCt. N und 26.52 pCt. O erfordert. Der Schmelzpunkt lag bei 235° (uncorr.), das specifische Gewicht betrug 1.456[2]). Die Löslichkeit in kaltem Wasser und Alkohol ist gering, die in heissem bedeutend grösser; zu bemerken ist übrigens, dass das Volum der alkoholischen Laugen, aus denen das Tyrosin und Leucin gewonnen wurden, weitaus kleiner war, als es sich dem Löslichkeits-Verhältniss der reinen Substanzen gemäss berechnet, so dass deren erhebliche Löslichkeit entweder durch Gegenwart anderer Substanzen, oder

---

[1]) Diese Berichte VII, 147.

[2]) Nach Bestimmungen des Herrn Siber, Chemiker der hiesigen Raffinerie.

durch chemische Verbindung (mit organischen Säuren?) bedingt gewesen sein muss. Die charakteristischen Reaktionen des Tyrosins, Rothfärbung des durch Quecksilbernitrat erzeugten Niederschlages beim Aufkochen mit verdünnter rauchender Salpetersäure, und das Entstehen des unlöslichen blauen Kupfersalzes $(C_9H_{10}NO_3)_2 . Cu$ beim Kochen mit Kupferoxydhydrat, zeigten sich scharf; durch Fällen der salzsauren Lösung mit Platinchlorid entstanden broncefarbige Krystalle eines Doppelsalzes, dessen Analyse 25.12 pCt. Pt ergab, während die Formel $(C_9H_{11}NO_3 . HCl)_2PtCl_4$ einen Gehalt von 25.27 pCt. Pt verlangt.

Nachdem nun das Vorkommen des Tyrosins und Leucins in der Melasse festgestellt war, — dieselben wurden zweifellos aus dem Saccharat durch den ammoniakalischen Alkohol, in dem sie ziemlich leicht löslich sind, ausgewaschen, — schien es von nicht geringem Interesse, deren optisches Verhalten zu prüfen, da wir durch Mauthner das thierische Tyrosin und das Leucin aus Casein als optisch aktive Körper kennen. Herr Geheimrath Professor Landolt hatte die grosse Güte, die beiden Substanzen in dieser Hinsicht zu untersuchen, und mir die Resultate zur Verfügung zu stellen, wofür ich demselben zu ganz besonderem Danke verpflichtet bin. Professor Landolt theilt mir mit: »Bei den folgenden Angaben bedeutet c die Anzahl Gramme aktiver Substanz in 100 ccm Lösung, und t die Temperatur der Lösung während der Bestimmung des Drehungswinkels; die Substanzen wurden vor dem Versuch unter dem Exsiccator entwässert. 1. Tyrosin, gelöst in Salzsäure von 21 pCt. HCl, ergab bei $c = 3.9203$ und $t = 20^0$, $\alpha_D = -8.07^0$; Mauthner[1]) hat für thierisches Tyrosin in Salzsäure von 21 pCt. HCl gelöst, für $c = 4.51$ und $t = 16.2^0$, beobachtet: $\alpha_D = -7.98^0$. 2. Leucin, gelöst in Natronlauge mit 4 pCt. NaOH, ergab bei $c = 2.371$ und $t = 20^0$, $\alpha_D = +8.05$; Mauthner[2]) fand für Leucin aus Casein, gelöst in Salzsäure von 10 pCt. HCl, bei $c = 6.4$, $\alpha_D = +17.54^0$, und gelöst in Kalilauge bei $c = 5.6$, $\alpha_D = +6.63^0$. Die Werthe stimmen also mit den bereits vorhandenen Angaben gut überein.«

Es ist also hiernach unzweifelhaft, dass das Leucin und Tyrosin der Melasse mit den gleichen Körpern thierischen Ursprunges vollkommen identisch sind; es ist dies um so interessanter, als Schulze und Bosshard[3]) bei der Zersetzung des Conglutins, des Eiweisskörpers der Lupinensamen, mit Salzsäure, zwar auch ein in salzsaurer Lösung rechtsdrehendes Leucin und linksdrehendes Tyrosin erhielten, und mit Mauthner übereinstimmende Rotationen beobachteten, da-

[1]) Wiener Monatshefte 1882, 343.
[2]) Zeitschr. für phys. Chem. 7, 222.
[3]) Diese Berichte XVII, 1610.

gegen bei Zersetzung desselben Conglutins mit Barythydrat, optisch inaktives Leucin und Tyrosin entstehen sahen, während es doch ganz unzweifelhaft scheint, dass diese Körper auch aus den Eiweissstoffen der Rübe nur durch Einwirkung von Kalkhydrat oder Aetzalkali entstanden sein können. Es wäre nun zwar der Einwand möglich, dass die betreffenden Substanzen schon in der Rübe selbst enthalten gewesen seien; hierfür liegen jedoch bisher nicht nur keinerlei Beweise oder auch nur Anzeichen vor, sondern es spricht auch, was die optische Aktivität betrifft, ein anderer Umstand dagegen, den ich trotz der diesbezüglichen sehr unvollkommenen Beobachtungen nicht unerwähnt lassen möchte.

Wie ich nämlich bereits vor mehreren Jahren fand, enthalten auch die bleichen Schösslinge, welche beim sogenannten »Auswachsen« der Rüben in den Mieten entstehen, und besonders bei feuchtwarmem Wetter oft beträchtliche Länge erreichen, jene charakteristischen Abbauprodukte der Albuminate, deren Entstehen beim Keimen von Pflanzen im Dunkeln schon mehrfach (von Gorup-Besanez, Schulze und Barbieri, u. A.) nachgewiesen worden sind; dieselben lassen sich, wenn man eine grössere Menge solcher Schösslinge, und zwar möglichst bleicher, weissgelber, frisch in Arbeit nimmt, meist ohne Schwierigkeit isoliren. Man zerquetscht die Schösslinge parthieenweise in einer Reibschale mit schwerem Stengel, presst unter geringem Wasserzusatz ab, kocht den Saft auf, um das Eiweiss zu coaguliren, und fällt das Filtrat mit viel starkem Alkohol; der Niederschlag enthält Asparagin, das aber oft wegen Anwesenheit gummöser Substanzen nicht direkt krystallisirt, dagegen nach dem Kochen mit Salzsäure als Asparaginsäure nachgewiesen werden kann. Aus dem Filtrat krystallisirt noch Asparagin aus, sodann Tyrosin, zuletzt Leucin, und zwar in wechselnden, jedoch denen des Asparagins gegenüber immer geringen Mengen; aus dem Rest der Lösung kann man noch durch Kochen mit Salzsäure Glutaminsäure, und aus der letzten Mutterlauge häufig auch noch Asparaginsäure erhalten, wenigstens in Form des Kupfersalzes. Von den früher auf diese Weise dargestellten Substanzen war ich nur mehr in der Lage, das Tyrosin auf optische Aktivität zu untersuchen, konnte aber leider nur einen einzigen Versuch machen, da die ohnehin geringe Menge des Körpers hierbei durch einen Unfall verloren ging. Hierbei ergab sich überraschender Weise Rechtsdrehung, und zwar betrug in einer Lösung der Concentration 1.5068, in Salzsäure von 25 pCt., $\alpha_D = +6.85^0$; so unzuverlässig auch diese Zahl noch sein mag, so zeigt sie doch, dass es, wie schon Lewkowitsch[1]) vermuthete, und es auch der Analogie nach wahrscheinlich ist, zwei Tyrosine von verschiedenem Drehungsvermögen

[1]) Diese Berichte XVII, 1440.

giebt. Die weitere Erforschung dieser Verhältnisse, die hoffentlich von recht vielen Seiten in Angriff genommen werden wird, muss zeigen, ob das Auftreten dieses rechtsdrehenden Tyrosins in den Rüben, ein regelmässiges, oder etwa nur ein so vereinzeltes wie das der von Scheibler entdeckten rechtsdrehenden Arabinsäure ist, und ob dasselbe vielleicht auch von weiteren Substanzen von anderer, als der bereits bekannten Rotation begleitet ist. Da Tyrosin und Leucin, theils einzeln, theils zusammen, in thierischen Organen und Secreten, in Raupen, Krebsen, Spinnen und Käfern, ferner in Kürbis- und Wicken-Keimen, sowie in der Hefe [1]) und den Kartoffeln [2]) vorkommen, endlich auch als Abbauprodukte der Albumin-, Leim- und Korn-Substanzen bei der Fäulniss, sowie beim Kochen resp. Schmelzen derselben mit Schwefelsäure, Salzsäure, Zinnchlorür, Aetzkali, Barythydrat, etc. entstehen, so wäre ein Vergleich der, auf so verschiedenen Wegen gewonnenen Substanzen, namentlich in optischer Beziehung, von grossem Interesse. Das von Hüfner [3]) aus α-Bromcapronsäure und Ammoniak, sowie das von Erlenmeyer und Lipp [4]) aus α-Phenyl-Amidopropionsäure synthetisch dargestellte Leucin resp. Tyrosin, sind bisher optisch nicht untersucht, werden aber wohl jedenfalls inaktiv sein.

Erwähnt sei schliesslich noch, dass das Vorkommen von Leucin und Tyrosin in der Rübe, resp. in den Produkten der Zuckerfabrikation, schon lange vermuthet wurde; besonders Scheibler hat hierauf schon vor Jahren hingewiesen. Neben dem Vanillin und Coniferin ist das Tyrosin bisher noch der einzige Körper der aromatischen Gruppe, der in Rüben oder deren Säften nachgewiesen worden ist.

---

606. Louis Habel: Ueber eine röthliche Färbung von Cyanidlösungen.

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

Als ich vor einigen Jahren in Bunsen's Laboratorium mit Darstellung und Untersuchung von Selen und Selencyanverbindungen (welche ich nicht ganz vollenden konnte und daher auch nicht publiciren wollte) beschäftigt war, bemerkte ich eine eigenthümliche violettröthliche (fast pfirsichrothe) Färbung einer Lösung beim Erhitzen, ohne jedoch die Sache weiter zu beachten.

---

[1]) Schützenberger, diese Berichte VI, 1475 und VII, 192.
[2]) Schulze und Barbieri, diese Berichte XII, 1924.
[3]) Journal für praktische Chemie, II, 1, 6.
[4]) Diese Berichte XV, 1545.

Im hiesigen Laboratorium sind wiederholt von mir und meinen Practikanten ähnliche Rothfärbungen der blauen Kupferoxydammoniaklösung beim Zusatze von Kaliumcyanid, behufs Entfärbung derselben vor der Fällung des Cadmium mit Schwefelwasserstoff bemerkt worden.

Vor Kurzem habe ich diese pfirsichrothe (oder schwach violettrothe) Färbung bei einer Untersuchung eines Vergiftungsfalles mit Cyankalium, als ich das, durch Fällung aus dem Destillat der Organe erhaltene Cyansilber behufs Reingewinnung der Cyanwasserstoffsäure zersetzte und der Destillation unterwarf.

Da ich nirgends etwas über diese Färbung erwähnt finde, dieselbe mir jedoch sehr empfindlich zu sein scheint, so erwähne ich selbige in der Voraussicht, vielleicht etwas darüber schon Bekanntes zu erfahren; im entgegengesetztem Falle werde ich diese Reaktion weiter verfolgen.

Zugleich will ich bemerken, dass ich in einem Destillate aus den Organen, welches viel Schwefelverbindungen enthielt, die Berlinerblaureaktion erst dann bekommen konnte, als ich $^1/_{10}$ Normallösung zu dem Eisensalze und Natronlauge im Verhältnisse der Molekulargewichte der Reaktion mischte. Diesen Umstand finde ich erwähnenswerth, da die meisten Lehrbücher über Giftanalyse Nichts über die Concentration der Lösungen erwähnen, alle jedoch das Auftreten der Berlinerblaureaktion neben Schwefelverbindungen anführen.

Northfield, Vt. U. S. A., im November 1884.

Chemical Laboratory of Norwich University.

---

607. Emil Fischer: Constitution der Hydrazine.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 6. Dec.; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Die Discussion über die Constitution der aromatischen Hydrazine, welche ich für abgeschlossen hielt, ist in neuerer Zeit durch Herrn Erlenmeyer[1]) wieder eröffnet worden. Derselbe stellt von Neuem den von mir bevorzugten Formeln I. und II. die bekannten Formeln III. und IV. entgegen.

I. $C_6H_5 . NH — NH_2$
Phenylhydrazin.

II. $\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix} \gtrdot N — NH_2$
Methylphenylhydrazin.

III. $C_6H_5 . NH_2 = NH$

IV. $\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix} \gtrdot NH = NH.$

[1]) Diese Berichte XVI, 1457.

Da Herr Erlenmeyer keine neuen sachlichen Gründe für seine Anschauung vorbrachte, so habe ich nicht geglaubt, dass dieselbe anderweitig Aufnahme finden werden. Dem scheint jedoch anders zu sein.

Vor kurzem haben z. B. die Herren Zincke und Thelen[1]) die beiden Formeln I. und III. anscheinend als gleichberechtigt dargestellt; denn sie äussern sogar die Absicht, die richtige durch eigene Versuche ermitteln zu wollen.

Da inzwischen das Phenylhydrazin ein viel gebrauchtes Reagens geworden ist, so halte ich es nicht für überflüssig, nochmals die Thatsachen zusammenzustellen, welche zu Gunsten der von mir gegebenen Formeln entscheiden.

Das primäre Hydrazin enthält nach beiden Anschauungen eine Amid- und eine Imidgruppe; die Verschiedenheit der Formeln I. und III. liegt nur in der Stellung dieser Gruppen zum Phenyl.

Bei den Formeln II. und IV. ist der Unterschied grösser. Nach der ersten ist das Methylphenylhydrazin gleichzeitig tertiäre und primäre, nach der zweiten dagegen nur secundäre Base.

Für die Unterscheidung von secundären und tertiären Aminen benutzt man vorzugsweise die Wirkung der salpetrigen Säure und der Halogenalkyle.

Beide Reaktionen sind von mir bei dem Methylphenylhydrazin angewandt worden.

Wäre die Base nach Formel IV. constituirt, so müsste man bei der Einwirkung der salpetrigen Säure die Bildung eines Nitrosoderivates erwarten. Der Vorgang ist jedoch ein ganz anderer. Das Hydrazin wird in saurer Lösung auf Zusatz von Natriumnitrit in Stickstoffmonoxid und Methylanilin gespalten, welch' letzteres sich aber sofort weiter in Methylphenylnitrosamin verwandelt.[2])

Dieses Verhalten des secundären Hydrazins hat grosse Aehnlichkeit mit der Zerlegung der primären fetten Amine durch salpetrige Säure und spricht deshalb für die Richtigkeit der Formel III.

Zu demselben Resultate führt die Anwendung der oben erwähnten zweiten Reaktion, die Behandlung der Base mit Halogenalkylen. Sie verbindet sich mit denselben sehr leicht zu einer quaternären Ammoniumverbindung.

Genauer untersucht wurde die Verbindung des Bromäthyls mit dem Aethylphenylhydrazin (dargestellt aus Aethylanilin), welche ich Diäthylphenylazoniumbromid[3]) genannt habe.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 1813.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 190, 158. Vergl. ferner ebendaselbst 199, 314.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 190, 102 u. 107.

Dasselbe hat die Zusammensetzung: $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!N_2H_2 \,.\, C_2H_5Br$; es wird durch Alkali nicht zerlegt und liefert mit Silberoxyd das in Wasser leicht lösliche, stark alkalisch reagirende Hydroxyd.

Die Bildung dieses Azoniumbromids ist nach Allem, was mir durch die maassgebenden Untersuchungen von A. W. Hofmann über die Entstehung von quaternären Ammoniumverbindungen wissen, ein vollgültiger Beweis dafür, dass in den secundären aus den Nitrosaminen entstehenden aromatischen Hydrazine eine tertiäre Amingruppe vorhanden ist. Damit ist die Erlenmeyer'sche Formel IV. widerlegt.

Dass in dem Diäthylphenylazoniumbromid die Anlagerung des Bromäthyls an dem ersten mit Phenyl verbundenen Stickstoff der Hydrazingruppe erfolgt ist, lässt sich übrigens noch auf andere Weise darthun.

Ich habe früher mitgetheilt[1]), dass das Triäthylazoniumjodid: $(C_2H_5)_2N_2H_2 \,.\, C_2H_5J$, durch nascirenden Wasserstoff in Ammoniak, Jodwasserstoff und Triäthylamin gespalten wird und mithin als eine atomistische Verbindung von der Formel: $(C_2H_5)_3 \equiv \equiv N < \begin{matrix} NH_2 \\ J \end{matrix}$ zu betrachten ist.

Obschon kein Grund vorlag, an der allgemeinen Gültigkeit dieser Reaktion zu zweifeln, so habe ich doch, um allen Einwürfen zu begegnen, den gleichen Versuch mit dem Diäthylphenylazoniumbromid angestellt.

Versetzt man die wässrige Lösung des Bromids mit Zinkstaub und fügt unter Erwärmen auf dem Wasserbade langsam Salzsäure zu, so wird der nascirende Wasserstoff anfangs fast vollständig, später etwas langsamer verbraucht. Die Reduktion ist beendet, wenn eine Probe der Lösung mit einem grossen Ueberschuss von concentrirter Natronlauge versetzt, ein Oel abscheidet, welches in Aether völlig löslich ist.

Das Azoniumbromid zerfällt nämlich durch Aufnahme von Wasserstoff vollständig in Diäthylanilin, Ammoniak und Bromwasserstoff nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ (C_2H_5)_2 \end{matrix}\!\!>\!N_2H_2Br + 2H = C_6H_5 \,.\, N(C_2H_5)_2 + NH_3 + HBr.$$

Das Diäthylanilin wurde aus der sauren Lösung mit Alkali abgeschieden, mit Aether extrahirt und nach dem Trocknen mit festem Kali destillirt. Aus 25 g Azoniumbromid wurden 12 g reine Base von constantem Siedepunkte gewonnen, während nach obiger Gleichung 15 g entstehen sollten.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 199, 317.

Die Analyse derselben gab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_5 . N(C_2H_5)_3$
C	80.6	80.54 pCt.
H	10.1	10.06 »
N	9.3	9.4 »

Mit Natriumnitrit in saurer Lösung behandelt, lieferte die Base keine Spur von Nitrosamin, und war somit frei von Monäthylanilin.

Nach dieser Reaktion kann es nicht zweifelhaft sein, dass das Azoniumbromid die Formel: $\begin{matrix} C_6H_5 \\ (C_2H_5)_2 \end{matrix} \!\!>\!N\!<\!\!\begin{matrix} NH_2 \\ Br \end{matrix}$ und mithin das Aethylphenylhydrazin die von mir stets angenommene Formel:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \!\!>\!N\text{---}NH_2 \text{ hat.}$$

Daraus folgt weiter für das Phenylhydrazin die Formel $C_6H_5 . NH\text{---}NH_2$; denn dasselbe liefert bei der Behandlung mit Bromäthyl neben andern Produkten sowohl das unsymmetrische Aethylphenylhydrazin [1]), als auch das Diäthylphenylazoniumbromid [1]).

Diese Beweisführung scheint mir ohne die ganz willkührliche Annahme von molekularen Umlagernngen nicht anfechtbar zu sein und ich glaube deshalb noch bestimmter, als das früher geschehen ist, die Frage nach der Constitution der Hydrazine als erledigt bezeichnen zu dürfen.

In dem Phenylhydrazin können die an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome in der mannichfaltigsten Weise substituirt werden.

Wird nur ein Atom Wasserstoff ersetzt, so können zwei isomere Verbindungen entstehen.

I. $C_6H_5 . N(R)\text{---}NH_2$ II. $C_6H_5 . NH\text{---}NH(R)$

Bedeutet R ein Alkoholradikal, so sind die Derivate ausgesprochene Basen. Ich habe sie als unsymmetrische und symmetrische sekundäre Hydrazine unterschieden.

Die Basen der ersten Klasse entstehen aus den Nitrosoderivaten der secundären Amine.

Bei der Einwirkung von Halogenalkylen z. B. Bromäthyl auf das Phenylhydrazin, bilden sich gleichzeitig beide Monoäthylderivate [2]),

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \!\!>\!N\text{---}NH_2 \quad \text{und} \quad C_6H_5 . NH\text{---}NH . C_2H_5.$$

Das erste habe ich kurzweg Aethylphenylhydrazin und das zweite Hydrazophenyläthyl genannt.

Die beiden Isomeren können sehr leicht durch ihr Verhalten gegen oxydirende Agentien unterschieden werden.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 199, 325.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 199, 325.

Die Hydrazokörper reduciren Fehling'sche Lösung schon bei Zimmertemperatur und verwandeln sich dadurch in Azoverbindungen.

Die unsymmetrischen Basen verändern dagegen die alkalische Kupferlösung erst beim Erwärmen und liefern entweder unter Entwickelung von Stickstoff secundäre Amine oder gehen in die merkwürdigen Tetrazone über. Die letzteren entstehen besonders leicht bei der Oxydation mit gelbem Quecksilberoxyd in ätherischer Lösung.

Bei der Einwirkung von Säurechloriden oder Säureanhydriden auf das Phenylhydrazin wird, soweit meine Erfahrung reicht, zunächst ein Wasserstoff der Amidgruppe substituirt.

Das Monobenzoylphenylhydrazin [1]) z. B. hat die Formel $C_6H_5 . NH{-}{-}NH . CO . C_6H_5$, denn es verwandelt sich bei der Oxydation glatt in den Körper $C_6H_5 . N{=}{=}N . CO . C_6H_5$. Dasselbe gilt von den Harnstoffabkömmlingen der Base. Das Phenylsemicarbazid [2]) z. B. hat die Formel $C_6H_5 . NH{-}{-}NH . CO . NH_2$.

Werden zwei Wasserstoffatome im Phenylhydrazin ersetzt, so können ebenfalls zwei Isomeren entstehen:

I. $C_6H_5 . N(R){-}{-}NH(R)$. II. $C_6H_5 . NH{-}{-}N(R)_2$.

Dialkylderivate der Base sind bisher nicht untersucht. Diese Produkte sind indessen aller Wahrscheinlichkeit nach in dem complicirten Basengemenge enthalten, welches bei der Behandlung des Hydrazins mit Halogenalkylen entsteht. Ich beabsichtige, dieselben in nächster Zeit zu isoliren. Von den Derivaten der Base mit zwei Säureradicalen ist bisher nur die Dibenzoylverbindung von mir beschrieben. Ich habe es unentschieden gelassen, ob dieselbe nach Formel I. oder II. constituirt sei.

Diese Frage ist jetzt durch Versuche des Hrn. J. Tafel, welche demnächst veröffentlicht werden, erledigt.

Das Dibenzoylphenylhydrazin ist eine Säure und lässt sich deshalb leicht durch Erhitzen mit Jodmethyl und alkoholischer Kalilösung in ein Methylderivat verwandeln. Das letztere hat nun die Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . N{-}{-}N . CH_3 \\ \quad\quad\;\; | \quad\;\; | \\ C_6H_5 . CO \;\; CO . C_6H_5 \end{array}$$

; denn es zerfällt bei der Behandlung mit Säuren oder Alkalien in Benzoësäure und Hydrazophenylmethyl, $C_6H_5 . NH{-}{-}NH . CH_3$.

Besonders leicht verbindet sich das Phenylhydrazin mit den Aldehyden und Ketonen und zwar gewöhnlich in der Weise, dass gleiche Moleküle beider Agentien unter Abspaltung von 1 Molekül Wasser zusammentreten.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 190, 125.

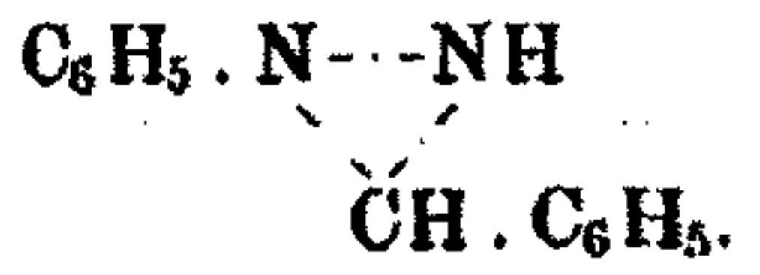
[2]) Ann. Chem. Pharm. 190, 113.

Als Beispiel wähle ich das Benzylidenphenylhydrazin[1]), welches aus dem Hydrazin und Bittermandelöl entsteht nach der Gleichung:

$$C_6H_5 . N_2H_3 + C_6H_5 . COH = C_6H_5 . N_2H : CH . C_6H_5 + H_2O.$$

Die Constitution der Verbindung ist noch nicht vollständig ermittelt. Man hat auch hier die Wahl zwischen den beiden Formeln

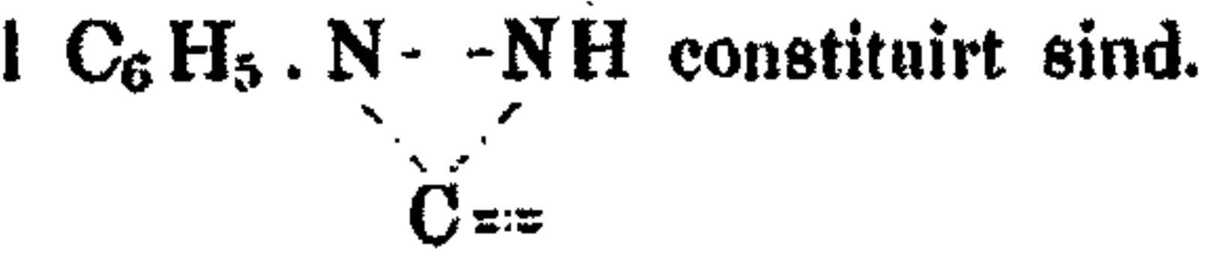
I. $C_6H_5 . NH—N=CH . C_6H_5$ und II.



$$C_6H_5 . \underset{CH . C_6H_5.}{N—NH}$$

Ich habe mit Absicht früher nur die summarische Formel $C_6H_5 . N_2H . CH . C_6H_5$ gebraucht. Es ist deshalb ein Irrthum, wenn Hr. **Schroeder**[2]) sagt, ich hätte die aufgelöste Formel I. aufgestellt; es ist ebenso wenig gerechtfertigt, dass die HH. **Zincke** und **Thelen**[3]) der Verbindung von Oxynaphtochinon und Phenylhydrazin ohne weiteren Beweis die Formel $C_{10}H_5(OH)\left\{\begin{array}{l}O\\ N—NH . C_6H_5\end{array}\right.$ geben.

Viele Beobachtungen sprechen vielmehr dafür, dass die Verbindungen des Phenylhydrazins mit den Aldehyden und Ketonen allgemein nach der Formel



$$C_6H_5 . \underset{C=}{N—NH}$$

constituirt sind.

Ich werde auf diesen Punkt ausführlicher zurückkommen, wenn ich im Besitze der entscheidenden Thatsachen bin.

---

608. Robert Behrend: Ueber einige Derivate des Harnstoffs.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 6. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit[4]) habe ich über eine Verbindung berichtet, welche aus Acetessigäther und Harnstoff unter Austritt eines Moleküls Wasser entsteht. Ebendaselbst ist auch das aus dem Aether durch Verseifung entstehende Natronsalz $C_5H_7N_2O_3Na$ beschrieben.

Aus der Lösung dieses Salzes scheiden Säuren nicht die zu erwartende Carbonsäure, sondern eine um ein Molekül Wasser ärmere Verbindung ab, welcher den Analysen zufolge die Formel $C_5H_6N_2O_2$ zukommt.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 190, 134.

[2]) Diese Berichte XVII, 2096.

[3]) Diese Berichte XVII, 1813.

[4]) Diese Berichte XVI, 3027.

Starke Salpetersäure greift den Körper leicht an und verwandelt die aus dem Acetessigäther herrührende Methylgruppe in Carboxyl, während gleichzeitig ein Wasserstoffatom durch die Nitrogruppe substituirt wird. Die so erhaltene Substanz stellt eine starke zweibasische Säure dar, deren saures Kalisalz $C_5H_2N_3O_6K + H_2O$ bei geeigneter Behandlung Kohlensäure abspaltet und in das Kalisalz einer neuen Nitroverbindung von der Formel $C_4H_3N_3O_4$ übergeht.

Durch Zinn und Salzsäure wird die Nitrogruppe reducirt und die entstehende Basis vereinigt sich mit Cyansäure zu einem Körper $C_5H_6N_4O_3$. Diese Formel unterscheidet sich von der des Xanthins durch den Mehrgehalt von einem Molekül Wasser. Wie jenes giebt der Körper leicht und intensiv die Murexidreaktion. Ob die Verbindung in näherer Beziehung zum Xanthin steht, müssen weitere Versuche entscheiden. Wegen der Schwierigkeit jedoch, welche die Erlangung der nöthigen Menge Materials der Untersuchung in den Weg legt, dürfte sich der Abschluss derselben noch um einige Zeit verzögern, und ich veröffentliche deshalb bereits heute die erhaltenen Resultate mit der Bitte, mir das Gebiet vorläufig zur weiteren Bearbeitung zu überlassen.

Leipzig, Physikalisch-Chemisches Laboratorium, 4. December 1884.

---

609. Karl Elbs und Einar Larsen: Ueber Paraxylylphenylketon.

[Mittheilung aus dem Freiburger Universitätslaboratorium, Abtheilung Claus.]

(Eingegangen am 6. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von den 22 der Theorie nach vorauszusehenden Ketonen der Formel $C_{15}H_{14}O$ sind bisher erst 5 bekannt. Damit beschäftigt, aus den 3 Xylolen mittels Benzoylchlorid und Chloraluminium die verschiedenen isomeren Xylylphenylketone darzustellen, haben wir zuerst das *p*-Xylylphenylketon in reinem Zustande gewonnen.

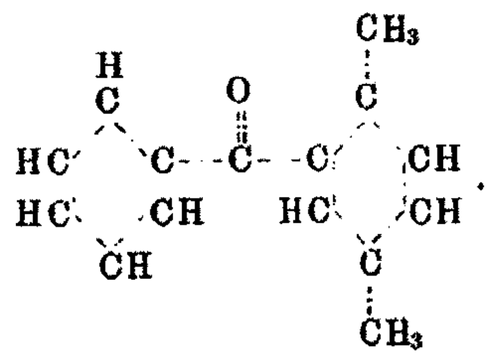
Setzt man zu einem Gemische von 36 g *p*-Xylol, 47 g Benzoylchlorid und 80—100 g Schwefelkohlenstoff[1]) in kleinen Gaben 50 g Chloraluminium, lässt einen Tag lang bei gewöhnlicher Temperatur und $^1/_2$ Tag auf dem Wasserbade stehen, giebt dann durch den Rückflusskühler vorsichtig Wasser zu und destillirt mit Dampf, so erhält

[1]) Der Zusatz von Schwefelkohlenstoff als Verdünnungsmittel bei der Chloraluminiumsynthese wurde zuerst von Anschütz und Klein empfohlen.

man im Destillationsrückstande das rohe Keton als butterartige, gelbliche Masse. Dieselbe wird zuerst mit Kalilauge, dann mit Wasser ausgewaschen, möglichst getrocknet und destillirt. Der grösste Theil geht constant bei 303° C. (uncorr.) als farbloses Oel über, welches bald krystallinisch erstarrt. Die Substanz hat einen schwachen, aromatischen Geruch, destillirt nur äusserst langsam mit Wasserdämpfen über, löst sich gar nicht in Wasser, schwer in Eisessig, sehr leicht in Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform, Petroläther und Benzol. Am schönsten krystallisirt sie aus Alkohol in gut ausgebildeten, grossen, wasserhellen Prismen. Der Schmelzpunkt liegt bei 36° C. Die Analyse ergab auf die Formel $C_{15}H_{14}O$ stimmende Werthe:

	Ber. für $C_{15}H_{14}O$	Gefunden
C	85.3	85.4 pCt.
H	7.1	7.3 »

Dem Keton muss, gemäss seiner Darstellung aus Benzoylchlorid und *p*-Xylol, folgende Struktur zukommen:

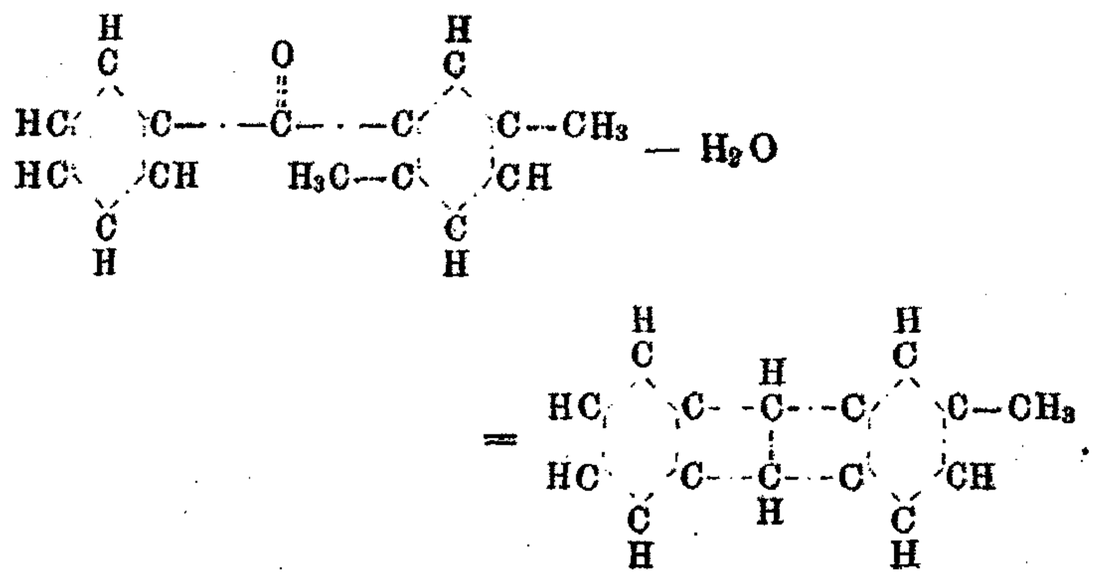


Isomere können bei der Reaktion nicht entstehen. Man erhält 65 pCt. der theoretischen Ausbeute an reinem *p*-Xylylphenylketon.

Gegen Oxydationsmittel ist der Körper auffallend beständig. Eine Lösung desselben in Eisessig wird selbst bei Siedhitze durch Chromsäure nicht angegriffen. Trägt man das Keton in kalte, concentrirte Schwefelsäure ein, so löst es sich darin mit dunkelgrüner Farbe auf ohne sulfonirt zu werden. Wenn man nun hierzu eine mit Schwefelsäure versetzte Lösung von Kaliumbichromat zutropfen lässt, so tritt Oxydation ein, welche man durch mehrstündiges Kochen auf freiem Feuer vervollständigt. Ein kleiner Theil der Substanz bleibt hierbei unverändert, ein anderer verbrennt zu Wasser und Kohlensäure, der grösste Theil aber geht in eine krystallisirte Säure über, welche nach dem Barytgehalt ihres Baryumsalzes als eine der beiden Benzoyl-*p*-toluylsäuren anzusprechen ist. Die freie Säure haben wir noch nicht in unzweifelhaft reinem Zustande erhalten und können darum vorerst noch keine sicheren Angaben über ihre Eigenschaften machen. Merkliche Mengen der Benzoësäure und Terephtalsäure entstehen bei der Oxydation des Ketons nicht.

Wenn man das Keton mehrere Tage am Rückflusskühler kocht, so findet unter Wasseraustritt Condensation statt zu Methylanthracen.

Die Umsetzung geschieht nach folgender Gleichung:



Vorstehende Struktur wird dem einzigen bis jetzt bekannten Methylanthracen zugeschrieben und wirklich erwies sich das von uns erhaltene durch seine Löslichkeitsverhältnisse, seinen Schmelzpunkt (200° C.) und seine Pikrinsäureverbindung als mit jenem identisch. Wir hoffen über das *p*-Xylylphenylketon und seine Isomeren bald weitere Mittheilungen machen zu können.

---

610. A. Hanssen: Beiträge zur Kenntniss des Brucins.

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

Nachdem ich bei der Oxydation des Brucins vermittelst Kaliumhypermanganats nur Oxalsäure als einzig fassbares Produkt erhalten konnte, versuchte ich durch Behandlung des Brucins mit Chromsäure und verdünnter Schwefelsäure in der Siedehitze Produkte zu erzielen, die vielleicht zur Aufklärung der Constitution des betreffenden Alkaloïds dienen könnten.

Die Oxydation ging auf diese Weise sehr gut von Statten, und wurde nach erfolgter Reaktion die heisse Flüssigkeit unter Umrühren in heisses Barytwasser gegossen, heiss von dem Niederschlag, der noch mehrmals ausgekocht wurde, abfiltrirt und das Filtrat nach Entfernung des überschüssigen Barythydrats durch Kohlensäure auf dem Wasserbade eingeengt. Die eingeengte Flüssigkeit, welche das Ba-

ryumsalz der entstandenen Säure enthielt, versetzte ich zur Beseitigung des Baryts vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure, filtrirte ab und dampfte bis zur Syrupconsistenz ein. Nach dem Erkalten erstarrte der Rückstand allmählich zu einer glasigen Masse, die in absolutem Alkohol, Chloroform und Benzol unlöslich ist. Bei der Prüfung vermittelst concentrirter Salpetersäure auf unverändertes Brucin, da dieses in heissem Wasser, welches selbst Alkalien aufgelöst enthält, nicht unbedeutend löslich ist, löste sich eine Probe des Rückstandes ohne jegliche Färbung in der betreffenden Säure auf und war also unverändertes Alkaloïd nicht vorhanden.

Nachdem ein Versuch, durch Umkrystallisiren der glasigen Masse aus heissem verdünntem Alkohol die Säure direkt rein zu gewinnen, nicht befriedigend ausgefallen war, stellte ich mir, um rasch zum Ziele zu kommen, das Platindoppelsalz dar. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure erhielt ich das Doppelsalz in prächtigen, goldgelben Blättchen. Bei 105° getrocknet, ergab das Platinsalz bei der Elementaranalyse folgende Zahlen: C 37.73 pCt., H 4.17 pCt.

Der Procentgehalt an Platin betrug 19.25 pCt. Als Krystallwassergehalt des Platinsalzes wurden $5H_2O$ gefunden. Gef. 7.9 pCt., Ber. 8.13 pCt.

Als Formel ergiebt sich nach den durch die Elementaranalyse erhaltenen Zahlen für die gebildete Säure: $C_{16}H_{20}N_2O_4$, während das Brucin die Formel $C_{23}H_{26}N_2O_4$ besitzt.

Die Darstellung und weitere Untersuchung der reinen Säure werde ich nunmehr in Angriff nehmen, und hoffe über dieselbe bald weiter berichten zu können.

Fernerhin habe ich es mir zur Aufgabe gemacht, die Einwirkung von Phosphorchlorid auf Brucin zu studiren und bereits ein in langen, feinen, baumförmig verzweigten Nadeln krystallisirendes Platinsalz erhalten, welches ich aber der geringen Ausbeute wegen noch nicht näher untersuchen konnte.

Die weiteren Untersuchungen auf dem von mir betretenen Gebiete behalte ich mir vor.

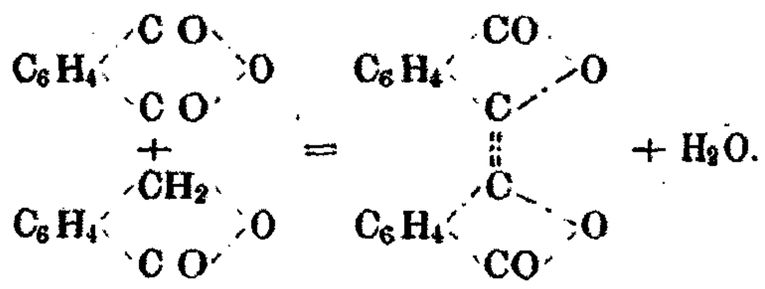
Kiel, im December 1884. Neues chemisches Institut.

611. C. Graebe und Ph. Guye: Ueber eine neue Bildungsweise des Diphtalyls.

(Eingegangen am 9. December.)

Die Möglichkeit, Phtalid leichter wie früher in grösserer Menge darzustellen, hat uns veranlasst, zu versuchen, ob sich dasselbe nicht als Ausgangsprodukt zur Gewinnung von Diphtalyl benutzen lasse. Betrachtet man letzteres, wie es dem ganzen Verhalten nach allein entspricht[1]), als ein Dilacton, so erschien es möglich, dass Phtalid und Phtalsäureanhydrid durch Condensation unter Wasseraustritt in Diphtalyl zu verwandeln wären.

Diese Annahme, welche folgende Gleichung veranschaulicht, ist durch den Versuch vollständig bestätigt worden.



Erhitzt man ein Gemenge von Phtalsäureanhydrid und Phtalid bis zum Sieden, so beobachtet man das Auftreten von Wasser. Wir hatten dieselben in einem Destillirkölbchen mit langem, aufsteigenden Hals in der Art in mässigem Sieden erhalten, dass die Dämpfe beider Körper in dem aufsteigenden Theil sich condensirten und zurückflossen. Es setzten sich dann in der seitlich angeschmolzenen Röhre Wassertropfen an. Nach 6 — 7stündigem Erhitzen wurde das Produkt mit Alkohol oder besser mit Chloroform ausgezogen; der unangegriffene Theil ging in Lösung und es blieb Diphtalyl fast ganz rein in Form etwas bräunlich gefärbter Krystalle zurück. Im Kohlensäurestrom sublimirte es fast ohne Rückstand und schmolz dann gegen 330° und besass die gelbe Farbe des sublimirten Diphtalyls. Aus Eisessig krystallisirt, war die Farbe etwas bräunlich, doch stimmen die bei der Analyse erhaltenen Zahlen scharf auf Diphtalyl.

Gefunden C = 72.58 und H = 3.28; während der Formel $C_{16}H_8O_4$ C = 72.73 und H = 3.03 entspricht.

Das von E. Ador entdeckte Diphtalyl lässt sich daher jetzt nach drei Methoden erhalten; durch Einwirkung von feinvertheiltem Silber auf Phtalylchlorid; zweitens, wie Wislicenus kürzlich gezeigt hat,

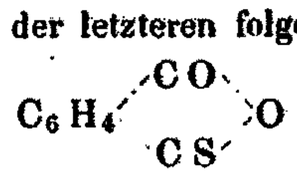
---

[1]) Ich bin eben damit beschäftigt, eine mit Herrn Schmalzigaug ausgeführte Arbeit, in der diese Frage ausführlicher erörtert wird, zusammenzustellen. Graebe.

durch direkte Reduktion von Phtalsäureanhydrid und drittens durch obige Reaktion.

Eine Modification der letzteren haben wir noch beobachtet. Man kann das Phtalsäureanhydrid durch Thiophtalsäure ersetzen. Die Condensation unter Austritt von Schwefelwasserstoff erfolgt wesentlich leichter als die Diphtalylbildung aus Phtalid und Phtalsäureanhydrid. Schon beim Erwärmen eines Gemenges von Phtalid und Thiophtalsäureanhydrid auf 100° bemerkt man das Auftreten von Schwefelwasserstoff. Bei der Temperatur von 218° ist sie sehr reichlich, während beim Erhitzen von Phtalid und Phtalsäureanhydrid bis zur Temperatur des Naphtalinsiedepunktes nach 7 Stunden keine nachweisbare Menge von Diphtalyl entstanden war.

Die Condensation des Phtalids und der Thiophtalsäure beweist auch, dass das Anhydrid der letzteren folgender Formel



entsprechend zusammengesetzt ist, wie dies schon von dem Einen[1]) von uns in einer gemeinschaftlichen Arbeit mit Zschokke angenommen wurde.

Es scheint sich auch gleichzeitig etwas geschwefeltes Diphtalyl zu bilden, doch müssen hierüber noch weitere Versuche gemacht werden.

Genf, Universitätslaboratorium.

---

612. K. E. Schulze: Ueber ein einfaches Verfahren zur Gewinnung von Thiotolen und Thioxen.

(Eingegangen am 10. December.)

Im letzten Heft dieser Berichte veröffentlichte V. Meyer ein Verfahren zur Gewinnung von Thiophen, das aber immer noch an den Umständen leidet, dass man bei der Darstellung des sulfosauren Bleisalzes mit grossen Mengen Flüssigkeit operiren muss und bei der Rückverwandlung der Sulfosäure durch trockne Destillation ihres Ammoniumsalzes ziemlich bedeutende Verluste wohl kaum zu umgehen sind. Da mir gerade Xylol- und Toluolreinigungssäure zu Gebote standen, so versuchte ich, aus ihnen direkt durch Destillation mit Wasserdampf die Thiocarbene abzuscheiden. Gleich der erste Versuch überzeugte mich von der Möglichkeit, diese Reaktion zu dem angegebenen Zweck

[1]) Graebe und Zschokke, diese Berichte XVII, 1175.

verwerthen zu können. Ich erhielt aus 1000 g Reinigungssäure etwa 20 g eines von circa 134 — 142° siedenden Oels, das die Laubenheimer'sche Reaktion in ausgezeichneter Weise zeigte. Dabei war ich so verfahren, dass ich in die auf etwa 100° erhitzte Säure den Wasserdampf in mässig starkem Strahl eintreten liess, wobei aber Ströme von schwefliger Säure unausgesetzt entwichen.

Da dieser letztere Umstand unzweideutig auf eine partielle Zersetzung der Sulfosäure des Thioxens hindeutete, so versuchte ich, durch geeignete Verdünnung zu einem günstigeren Resultat zu gelangen. 3500 g der Reinigungssäure wurden in einem 4 Liter-Kolben mit 700 g siedenden Wassers gemengt und sofort Wasserdampf in langsamem Strom eingeleitet. Dabei destillirten während der ersten Viertelstunde 365 g Oel über.

Da in der Folge nur wenig Oel überging, unterbrach ich die Dampfzufuhr.

Das erhaltene Produkt begann bei etwa 135° zu sieden und gingen bei 138° 90 pCt. über. Der Rest bestand aus höher siedendem Oel und polymerisirten Kohlenwasserstoffen. Eine Schwefelbestimmung in dem abdestillirten Rohthioxen gab folgendes Resultat: 0.5475 g Substanz ergaben 0.505 g $BaSO_4$, entsprechend einem Reingehalt von 44.4 pCt. Thioxen.

Bei der Behandlung der verdünnten Sulfosäure mit Wasserdampf war schweflige Säure nur in ganz untergeordneter Menge aufgetreten, dagegen die Ausbeute an Oel von 2 auf über 9 pCt. gestiegen. Hierbei muss ich noch bemerken, dass ich die Reinigungssäure nicht vorher von dem mechanisch beigemengten Xylol befreit habe, das etwa 20 pCt. des überdestillirten Oels ausmachen mochte. Wie schon erwähnt, giebt das Produkt mit Phenanthrenchinon die Laubenheimer'sche Reaktion, ferner beobachtete ich mit Isatin und Schwefelsäure eine intensive Rothfärbung. Jod wirkt bei Gegenwart von Quecksilberoxyd leicht und glatt auf das Rohthioxen ein, doch habe ich nach dieser Richtung hin jeden weiteren Versuch unterlassen, um nicht dem Arbeitsgebiete des Herrn V. Meyer zu nahe zu kommen.

Toluolreinigungssäure wurde in gleicher Weise erst unverdünnt, hernach mit 20 pCt. Wasser versetzt, der Behandlung mit Wasserdampf unterworfen. Hier traten dieselben Erscheinungen auf, nur zeigte sich die Thiotolensulfosäure weit zersetzlicher. Als ich ohne Verdünnung arbeitete, erhielt ich fast gar kein Oel, dagegen um so mehr schweflige Säure. Auch nach dem Verdünnen mit Wasser war die Bildung von schwefliger Säure nicht ganz zu umgehen, doch gestaltete sich hier die Ausbeute an rohem Thiotolen beträchtlich besser. Ich erhielt durchschnittlich 4 pCt. der angewandten Säure, doch war der Siedepunkt desselben längst nicht so constant, wie beim Roththioxen.

Durch Rektifikation in einem kleinen Colonnenapparat erhielt ich aber sofort ein von 111 — 113° siedendes Produkt: in Summa 500 g aus 18 kg Reinigungssäure, oder 2.77 pCt. Bei einer Schwefelbestimmung ergaben 0.4955 g: 0.263 g $BaSO_4$ entsprechend einem Gehalt von 22.3 pCt. Thiotolen.

Der gewonnene Vorlauf, wesentlich um 80° siedend, gab mit Isatin und Schwefelsäure die bekannte prächtige Blaufärbung und enthielt also jedenfalls Thiophen. Hierdurch erscheint es mir möglich, auch diesen Körper in gleicher Weise darzustellen. Sobald ich in den Besitz geeigneter Reinigungssäure gelangt sein werde, gedenke ich die Versuche wieder aufzunehmen und vornehmlich danach zu streben, sofort reine Produkte zu erhalten. Bei der Gewinnung von Rohthioxen und Rohthiotolen gewährt dies obige Verfahren schon jetzt bedeutende Vortheile gegenüber den früher von V. Meyer bekannt gegebenen.

Ferner möchte ich mir eine gleiche Behandlung von Naphtalin- und Phenolreinigungssäure vorbehalten.

Mannheim, den 8. December 1884.

613. August Bernthsen: Zur Kenntniss des Methylenblau und verwandter Farbstoffe.

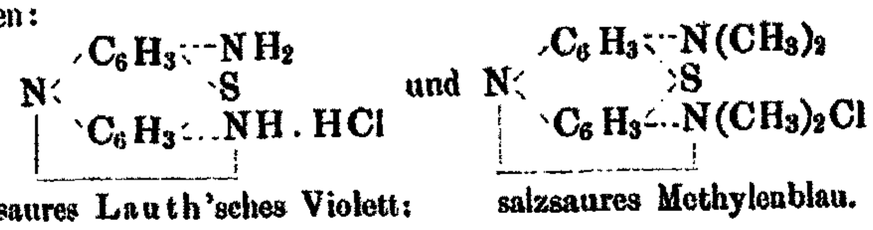
[Aus dem Laboratorium von A. Bernthsen, Heidelberg.]

[Vierte Mittheilung.][1])

(Eingegangen am 11. December.)

Zur Constitution des Lauth'schen Violett und des Methylenblau.

In einer früheren Mittheilung[2]) sind die Thatsachen besprochen worden, aus welchen man schliessen darf, dass dem Lauth'schen Violett und dem Methylenblau die nachstehenden Constitutionsformeln zukommen:



salzsaures Lauth'sches Violett: salzsaures Methylenblau.

[1]) Seit meiner letzten Mittheilung über Lauth'sches Violett, dessen Isomeres und Methylenblau und deren Beziehungen zum Thiodiphenylamin, hat sich das gefundene thatsächliche Material so vermehrt, dass von einer ausführlichen Mittheilung desselben in diesen Berichten abgesehen werden musste, die demnächst in Liebig's Annalen erfolgen wird. Es ist daher heute in dieser und den nachfolgenden Mittheilungen über einige der wichtigsten erhaltenen Resultate berichtet. Bernthsen.

[2]) Diese Berichte XVII, 611; vergl. auch XVI, 2896 und 1025.

Die am Schluss der genannten Mittheilung in Aussicht gestellte Untersuchung, ob — was die Theorie möglich erscheinen lässt — das Methylenblau aus dem Lauth'schen Violett durch Methylirung dargestellt werden kann, ist noch nicht soweit abgeschlossen, dass hier über sie berichtet werden kann, weil sie bei ihrer Verfolgung auf sehr interessante Punkte geführt hat, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

Hingegen kann heute von anderem Gesichtspunkte aus ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der obigen Constitutionsformeln erbracht werden.

Dass bei der Farbbildung aus den Leukobasen gerade die in obigen Formeln zum Ausdruck gebrachte Bindung der Stickstoffatome eintritt, ist von mir theils aus der Analogie der Farbbasen mit jenen der Rosanilin- u. s. w. -gruppe, theils z. B. daraus geschlossen worden, dass sie einwerthiger Natur sind. Ist diese Anschauungsweise nun die richtige, so sollte man erwarten, dass aus dem Methylthiodiphenylamin

$$N(CH_3)<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>S,$$

durch Einführung zweier Amidogruppen zwar ein Diamidomethylthiodiphenylamin

$$N(CH_3)<\begin{matrix}C_6H_3<\begin{matrix}NH_2\\ \\ \end{matrix}\\ \\ C_6H_3<\begin{matrix}\\ \\ NH_2\end{matrix}\end{matrix}>S,$$

aber kein dem Lauth'schen Violett analoger Farbstoff entstehen könne, da hier das Wasserstoffatom der ursprünglichen Imidgruppe des Thiodiphenylamins, welches bei der Farbstoffbildung mit wegoxydirt würde, nicht mehr vorhanden, vielmehr gegen die relativ indifferente Methylgruppe ersetzt ist. Diese Betrachtung hat sich als in der That zutreffend erwiesen.

Das früher beschriebene Methylthiodiphenylamin wird durch rauchende Salpetersäure leicht in ein Dinitromethyldiphenylaminsulfoxyd

$$N(CH_3)<\begin{matrix}C_6H_3<\begin{matrix}NO_2\\ \\ \end{matrix}\\ \\ C_6H_3<\begin{matrix}\\ \\ NO_2\end{matrix}\end{matrix}>SO$$

verwandelt, welches in kleinen Nadeln krystallisirt und bei der Analyse zur Formel $C_{13}H_9N_3SO_5$ stimmende Werthe gegeben hat. Es ist in rauchender Salpetersäure und in Eisessig leichter löslich, wie die (homologen) Dinitrodiphenylaminsulfoxyde $NH(C_{12}H_6)(NO_2)_2SO$. Im Gegensatz zu letzteren ist es in verdünnten Alkalien unlöslich, offenbar deswegen, weil der gegen Metalle ersetzbare Imid-

wasserstoff der Dinitrosulfoxyde hier durch Methyl ersetzt ist. Ein isomeres Nitroprodukt scheint nicht zu entstehen.

Zinnchlorür und Salzsäure reduciren die beschriebene Nitroverbindung zu einer farblosen Amidoverbindung, deren salzsaures Salz sich durch seine fast völlige Unlöslichkeit in Salzsäure auszeichnet, während es in Wasser leicht löslich ist. Es krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in farblosen Prismen. Obgleich die Salzsäurebestimmungen keine gut stimmenden Zahlen gaben, da die Verbindung hartnäckig einen kleinen Ueberschuss an Salzsäure zurückzuhalten scheint, unterliegt es doch keinem Zweifel, dass hier salzsaures Diamidomethylthiodiphenylamin,

$$N(CH_3)\begin{cases} C_6H_3 \begin{cases} NH_2, HCl \\ \\ \end{cases} \\ \qquad\qquad S \\ C_6H_3 \begin{cases} \\ NH_2, HCl \end{cases} \end{cases},$$

vorliegt. Die freie Base wird durch Ammoniak aus der wässrigen Lösung des Salzes in weissen Flocken gefällt; sie scheint unter Oxydation leicht veränderlich zu sein; wie denn auch das beschriebene Salz sich besonders wenn feucht an der Luft oxydirt und dabei dunkel färbt.

Eisenchlorid färbt die verdünnte salzsaure Lösung anfänglich blaugrün, und bei schnellem Zusatz von Chlorzink und Kochsalz kann man eine Verbindung in dunklen bronceglänzenden Nädelchen ausfällen, die sich gleich nach der Darstellung mit derselben blaugrünen Farbe wieder in reinem Wasser lösen. Indessen ist sie ungemein veränderlich und zersetzt sich schon nach wenigen Minuten, sowie sofort, wenn man die wässrige oder alkoholische Lösung zum Sieden erhitzt. Ebensowenig lässt sie sich unverändert auf thierischer Faser fixiren, welche dadurch *missfarben gefärbt* wird.

Diese leichte Veränderlichkeit beweist, dass die vorliegende Verbindung dem relativ sehr beständigen Lauth'schen Violett nicht entspricht, dass also der Charakter der Farbstoffbildung resp. Oxydation ein anderer wird, wenn der Imidwasserstoff des ursprünglichen Thiodiphenylaminkerns durch Methyl ersetzt ist.

Genauere Angaben werden a. a. O. erfolgen.

Weitere Bildungsweisen des Lauth'schen Violett.

Wie man das Lauth'sche Violett aus dem geschwefelten Diphenylamin durch (Nitrirung und) Amidirung erhält, so konnte es als möglich erscheinen, auch auf dem umgekehrten Wege, durch Einführung von Schwefel in *p*-Diamidodiphenylamin, zu diesem Farbstoff zu gelangen. Dies ist thatsächlich möglich. Das aus dem Gemisch der rohen Dinitrodiphenylnitrosamine nach der Vorschrift von Witt[1])

[1]) Diese Berichte XII, 1402.

dargestellte *p*-Dinitrodiphenylamin wurde mittelst Zinkstaub und Eisessig reducirt, und die erhaltene Diamidobase in freiem Zustand mit Schwefel erhitzt. Aus der Schmelze liess sich durch Ausziehen mit Salzsäure und Oxydation mit Eisenchlorid nach geeigneter Reinigung salzsaures Lauth'sches Violett mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften gewinnen. Seine Bildung erfolgt nach der Gleichung:

$$\overset{(1)}{N}H\left\langle\begin{matrix} C_6H_4\cdots\overset{(4)}{N}H_2 \\ C_6H_4\cdots\overset{(4)}{N}H_2 \end{matrix}\right. + 2S = \overset{(1)}{N}H\left\langle\begin{matrix} C_6H_3\cdots\overset{(4)}{N}H_2 \\ S \\ C_6H_3\cdots\overset{(4)}{N}H_2 \end{matrix}\right. + H_2S.$$

Ferner lässt sich Lauth'sches Violett qualitativ als gebildet nachweisen, wenn man *p*-Nitranilin mit Schwefel erhitzt und die Schmelze in geeigneter Weise weiter behandelt (s. a. diese Berichte XVII, Ref. 512).

Es entspricht offenbar diese Bildungsweise im Wesentlichen der zu allererst von Lauth aufgefundenen Reaktion zur Darstellung des Violetts durch Erhitzen von *p*-Phenylendiamin mit Schwefel.

---

614. A. Bernthsen: Zur Kenntniss des Methylenblau und verwandter Farbstoffe.

[Aus dem Laboratorium von A. Bernthsen, Heidelberg.]

Fünfte Mittheilung.

(Eingegangen am 11. December.)

Ueber Amidothiodiphenylamin und Imidothiodiphenylimid von A. Bernthsen und N. Fraenckel.

Wie früher [1]) mitgetheilt, geht das Thiodiphenylamin bei der Nitrirung mit rauchender Salpetersäure in *α*- und *β*-Dinitrodiphenylaminsulfoxyd über, welche durch Reduktion und darauf folgende Oxydation das Lauth'sche Violett resp. einen isomeren Farbstoff geben.

Es musste nun interessant sein zu versuchen, ob es nicht durch Variirung der Versuchsbedingungen möglich sei, nur eine Nitrogruppe in das Thiodiphenylamin einzuführen, und ob durch Reduktion u. s. w. der entstehenden Nitroverbindung ebenfalls ein Farbstoff resultirt.

Diese Fragen sind in bejahendem Sinne entschieden worden.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 611 ff.

Nitrirt man nämlich Thiodiphenylamin mit einer schwächeren als der früher benutzten Salpetersäure, so entsteht, wie schon kurz angedeutet [1]), thatsächlich neben der Dinitro- eine Mononitroverbindung, das

Mononitrodiphenylaminsulfoxyd, $NH\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_3-NO_2\end{matrix}\right\rangle SO$.

Es ist uns zwar nicht gelungen, dieselbe rein darzustellen, da wir für ihre Trennung von den gleichzeitig entstehenden Dinitroverbindungen keinen geeigneten Weg gefunden haben. Aber auf ihre Bildung kann man sowohl aus den Analysen der gewonnenen Produkte (vergl. l. c., p. 613), als aus dem Verhalten der letzteren bei der Reduktion schliessen.

Behandelt man nämlich das genannte Gemisch der erhaltenen Nitroverbindungen mit Zinnchlorür und Salzsäure unter Zusatz metallischen Zinns, so tritt alsbald Reduktion ein und es entstehen die salzsauren Salze der leicht oxydirbaren Leukobasen. Auf Grund ungleicher Löslichkeit dieser Salze kann man nach dem Entfernen des Zinns durch Zink eine Verbindung, deren Lösung durch Eisenchlorid tief violettroth gefärbt wird, abscheiden, während das Lauth'sche Weiss (und auch dessen Isomeres, falls es bei dieser Art von Nitrirung überhaupt mit entstanden ist) in Lösung bleibt.

Die erhaltene Verbindung lässt sich (nach a. a. O. zu beschreibender Reinigung) durch Alkalien in eine Base überführen, deren Analyse die Zusammensetzung $C_{12}H_{10}N_2S$ ergiebt und welche daher das gewünschte

Amidothiodiphenylamin, $NH\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_3-NH_2\end{matrix}\right\rangle S$,

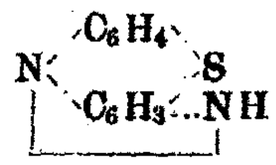
darstellt. Es ist eine in schönen, atlasglänzenden, weissen Blättchen krystallisirende Substanz, welche in Alkohol und Aether leicht, auch in heissem Wasser etwas löslich ist. Sie ist sehr leicht oxydirbar, jedoch von weit grösserer Beständigkeit als das Lauth'sche Weiss (oder Diamidothiodiphenylamin).

Ihr salzsaures Salz ist eine weisse, gewöhnlich durch schwache Oxydation etwas grau gefärbte, in Wasser leicht lösliche, in kleinen, fettglänzenden Blättchen krystallisirende, sich leicht oxydirende Verbindung, deren Analyse zur Formel $C_{12}H_8(NH_2)NS, HCl$ stimmende Zahlen geben. In concentrirter Salzsäure ist es sehr schwer löslich. Aus einer mit Zinkchlorid versetzten salzsauren Lösung krystallisiren gelegentlich schöne, weisse, atlasglänzende Blättchen.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 613.

Eisenchlorid in saurer Lösung führt dieses Amidothiodiphenylamin in einen violettrothen Farbstoff über, dessen Base nach der Formel $C_{12}H_8N_2S$ zusammengesetzt ist und also nach Analogie mit dem Lauth'schen Violett und dem Methylenblau die Constitution:



besitzen wird. Man könnte nach einem leicht verständlichen Nomenklaturprincip [1]) diese Base als »Imidothiodiphenylimid« bezeichnen.

Sie wird aus ihrer alkoholischen Lösung durch vorsichtigen Wasserzusatz in kleinen, spiessigen Kryställchen von rostbrauner Farbe abgeschieden, erleidet hierbei indess leicht Zersetzung. In Alkohol ist sie ziemlich leicht mit rothbrauner, in Aether weit weniger mit rothgelber Farbe, löslich. Auch in Wasser ist sie etwas löslich. Durch Schwefelammonium in alkoholischer Lösung wird sie leicht zur Leukobase reducirt.

Ihr salzsaures Salz wird am bequemsten durch Fällen der ätherischen Lösung der Base mit Chlorwasserstoffgas gewonnen. Es ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und besitzt die Zusammensetzung $C_{12}H_8N_2S, HCl$.

Mit Chlorzink vereinigt es sich zu einer schön krystallisirenden Doppelverbindung. Dieselbe ist in kaltem, chlorzinkhaltigem Wasser fast unlöslich, dagegen in reinem Wasser leichter, sehr leicht in der Hitze, auch in Alkohol leicht löslich. Es bildet beim Krystallisiren aus verdünnter, chlorzinkhaltiger Salzsäure lange, braune, schwach grün glänzende Nadeln oder dünne Prismen, deren Analyse die Formel $2C_{12}H_8N_2S, HCl + ZnCl_2$ ergeben hat. Zur Unterscheidung des Imidothiodiphenylimids vom Lauth'schen Violett u. s. w. erweist sich, abgesehen von der beträchtlichen Verschiedenheit der Färbung, der Umstand sehr geeignet, dass einige Tropfen einer verdünnten Lösung des letzteren auf Filtrirpapier gegossen, die auch beim Methylenblau sich bildenden, ziemlich scharf begrenzten Kränze gaben, während eine ähnliche Lösung des neuen Farbstoffs sich auf Papier ohne Kranzbildung gleichmässig ausbreitet.

Die Salze des Imidothiodiphenylimids färben Seide u. s. w. violettroth mit bräunlichem Stich. Als Farbstoffe besitzen sie keinen grösseren Werth.

---

[1]) Man leitet hiernach die Namen der Farbbasen u. s. w. vom Namen der Leukoverbindungen in der Weise ab, dass man die Vorsilben »Amido-« in »Imido-«, die Endung »-amin« in »-imid« übergehen lässt. Das Lauth'sche Violett wäre also hiernach Amimidothiodiphenylimid. Weitere Beispiele dieser Benennungsweise sind in der folgenden Mittheilung enthalten.

Amidothiodiphenylamin aus *p*-Amidodiphenylamin.

Nach Versuchen, welche von mir im Verein mit meinem Assistenten Hrn. A. Simon angestellt worden sind, lässt sich das Amidothiodiphenylamin auch durch Einführung von Schwefel in das *p*-Amidodiphenylamin erhalten, welches letztere man leicht aus dem Orange IV des Handels, $C_6H_4(SO_3Na)-N=N-C_6H_4-NH-C_6H_5$, durch Spaltung mittelst Schwefelammonium (vergl. Nietzki und Witt, diese Berichte XII, 1401) darstellen kann. Beim Erhitzen mit Schwefel entwickelt es reichlich Schwefelwasserstoff, und es entsteht Amidothiodiphenylamin, nach der Gleichung:

$$NH\left\langle\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_4-NH_2\end{matrix}\right. + 2S = NH\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_3\end{matrix}\right\rangle\begin{matrix}S\\NH_2\end{matrix} + H_2S.$$

Die Trennung der entstandenen Thiobase vom unveränderten Amidodiphenylamin lässt sich auf die verschiedene Löslichkeit ihrer salzsauren Salze oder auf ihr verschiedenes Verhalten gegen Eisenchlorid begründen. Die mittelst des letzteren dargestellte Farbbase und ihre Salze unterscheiden sich nicht von den auf dem vorhin beschriebenen Wege erhaltenen, wie denn auch die zugehörigen Leukoverbindungen beiderseits identisch sind. Genauere Mittheilung wird a. a. O. erfolgen. Die eben beschriebene Bildung des Amidothiodiphenylamins beweist, dass in ihm die Amido- zur Imidgruppe des Diphenylaminkerns sich in Parastellung befindet.

615. A. Bernthsen: Zur Kenntniss des Methylenblau und verwandter Farbstoffe.

[Aus dem Laboratorium von A. Bernthsen, Heidelberg.]

Sechste Mittheilung.

(Eingegangen am 11. December.)

Ueber Hydroxythiodiphenylamin und Oxythiodiphenylimid.

Wie die seitherigen Untersuchungen ergeben haben, leiten sich vom Thiodiphenylamin durch Einführung von Amidgruppen (die auch Alkoholradikale enthalten können) und hinzutretender Entziehung zweier Wasserstoffatome Farbstoffe ab.

Es musste daher von Interesse sein zu untersuchen, ob sich in das Thiodiphenylamin auch Hydroxylgruppen einführen lassen, und ob solche hydroxylirte Thiodiphenylamine wie die Amidoverbin-

dungen durch Oxydation in Farbstoffe übergeführt werden können. Ich habe daher mit meinem Assistenten, Hrn. A. Simon, diesbezügliche Versuche ausgeführt.

Da es wenig wahrscheinlich war, dass man in das Thiodiphenylamin leicht Oxygruppen werde einführen (z. B. aus amidirten Thiodiphenylaminen bei deren leichter Oxydirbarkeit durch salpetrige Säure durch Diazotirung zu den gewünschten Verbindungen werde gelangen) können, so wurde versucht, in schon hydroxylirtes Diphenylamin Schwefel einzuführen. Ein solches musste der Parareihe angehören, wenn es analoge Verhältnisse sollte zeigen können wie die (zur Parareihe gehörigen) amidirten Thiodiphenylamine.

Unter den (Hydr)Oxydiphenylaminen ist das Paraoxydiphenylamin,

$$NH\begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_4\text{---}(p)OH \end{cases},$$

durch die neuesten Arbeiten von A. Calm[1]) relativ leicht zugänglich geworden. Es wurde daher nach seinen Angaben aus Hydrochinon, Anilin und Chlorzink dargestellt und in den beschriebenen schönen, weissen, silberglänzenden Blättchen erhalten.

Beim Schmelzen dieses Oxydiphenylamins mit Schwefel tritt thatsächlich eine ziemlich glatte Reaktion im Sinne der folgenden Gleichung ein:

$$NH\begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_4\text{---}OH \end{cases} + 2S = NH\begin{cases} C_6H_4 \\ C_6H_3\text{---}OH \end{cases}S + H_2S,$$

indem ein »Oxythiodiphenylamin« oder »Hydroxythiodiphenylamin«[2]), $C_{12}H_8NS(OH)$ entsteht. Dasselbe lässt sich von unverändert gebliebenem Oxydiphenylamin nach a. a. O. genauer anzugebenden Methoden, z. B. unter Benutzung seiner Oxydirbarkeit zu der zunächst zu beschreibenden Verbindung, dem

Oxythiodiphenylimid, $C_{12}H_7NSO$,

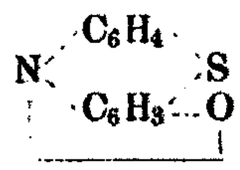
trennen. Dieses wird z. B. leicht erhalten, wenn man die gepulverte Schmelze mit verdünnter Salzsäure extrahirt, den Rückstand in wässrigem Alkohol löst und etwas Salzsäure, sodann Eisenchlorid zugiebt; es entsteht so ein brauner Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen u. s. w. unter Umständen sofort zur Analyse verwendet werden kann. Derselbe hat dabei zur Formel $C_{12}H_7NSO$ stimmende Zahlen gegeben.

---

[1]) Diese Berichte XVI, 2786; XVII, 2431.

[2]) Ich bin geneigt, letzteren Namen (»Hydroxythiodiphenylamin«) vorzuziehen, weil dann auch im Namen der Substanz angedeutet wäre, dass ihr Hydroxyl bei ihrer Oxydation zum Oxythiodiphenylimid den Wasserstoff verliert.

Es ist eine in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr wenig, in Toluol und Cumol leichter, in Anilin sehr leicht lösliche Substanz, welche aus einzelnen dieser Lösungsmittel in mikroskopischen, dunklen Nädelchen krystallisirt. Sie leitet sich vom ursprünglichen Hydroxythiodiphenylamin, $C_{12}H_9NSO$ durch Entziehung zweier Wasserstoffatome ab, und da sie weder basische noch saure Eigenschaften besitzt, so darf man ihr die Constitutionsformel:



beilegen. Sie erscheint alsdann den seither beschriebenen basischen Farbstoffen analog und besitzt thatsächlich auch Farbstoffcharakter.

Die gewählte Bezeichnung »Oxythiodiphenylimid« schliesst sich der in der vorigen Mittheilung für die analoge Imidoverbindung (»Imidothiodiphenylimid«) gewählten Benennung an (vergl. a. d. Anmerkung Seite 2859).

Hydroxythiodiphenylamin, $NH(C_{12}H_7)S.OH$.

Durch Reduktionsmittel wird das Oxythiodiphenylimid in das oben genannte Hydroxythiodiphenylamin zurückverwandelt. Letzteres besitzt keinen basischen, hingegen ausgesprochenen Phenolcharakter, löst sich in Alkalien also mit Leichtigkeit auf und wird einer ätherischen Lösung durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge entzogen, während es umgekehrt aus seiner verdünnt alkoholischen, mit Ammoniak versetzten Lösung durch Aether aufgenommen wird. Es zeigt ferner in ausgesprochenster Weise Analogie mit den vom Thiodiphenylamin sich ableitenden Leukobasen. Schon an der Luft, auch z. B. in ätherischer Lösung, oxydirt es sich schnell wieder zum Oxythiodiphenylimid.

Seine alkalische Lösung gleicht völlig einer Indigküpe, sowohl was die rapide Oxydationsfähigkeit, als auch die Fähigkeit zu färben, betrifft, nur ist der aufschwimmende Schaum wie das nach Analogie mit dem Indigo sich ausscheidende, weil in Alkali unlösliche, Oxydationsprodukt (Oxythiodiphenylimid) nicht blau, sondern rothbraun gefärbt.

Diese Leukoverbindung wird aus der ätherischen Lösung durch Abdestilliren des Aethers in einem Kohlensäurestrom in Form schwach bräunlich gefärbter Häute aus einer alkoholischen Lösung durch Versetzen mit Wasser bei Gegenwart von etwas Zinnchlorür in grünlichweissen Flocken erhalten, deren Analyse zur Formel $C_{12}H_9NSO$ stimmt.

Ueber andere sauerstoffhaltige, phenolartige Derivate des Thiodiphenylamins soll demnächst berichtet werden.

---

616. Ludwig Knorr: Synthese von Furfuranderivaten aus dem Diacetbernsteinsäureester. [1])

[Aus dem Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 12. December.)

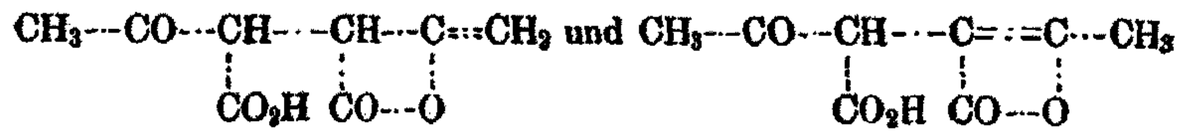
Vor einiger Zeit [2]) habe ich gelegentlich der Mittheilung einer Synthese von Pyrrolderivaten die Hoffnung ausgesprochen, durch Wasserabspaltung aus dem Diacetbernsteinsäureester zu einem Furfuranabkömmling zu gelangen.

Ich habe auf diesem Wege in der That Furfuranderivate erhalten und theile meine Resultate, obschon dieselben noch keineswegs abgeschlossen sind, schon jetzt der Gesellschaft mit, da dieselben die jüngst von Paal gegebene Auffassung der Pyrotritarsäure als Dimethylfurfurancarbonsäure in willkommener Weise unterstützen.

Bei der Schwefelsäurespaltung des Diacetbernsteinsäureesters hatte Harrow [3]) den Carbopyrotritarsäureester, $C_{10}H_{12}O_3$, und Derivate desselben, die Carbopyrotritarsäure, $C_8H_8O_5$, und den Pyrotritarsäureester, $C_9H_{12}O_3$, erhalten.

Derselbe Carbopyrotritarsäureester bildet sich auch, wie ich gefunden habe, beim Erhitzen des Diacetbernsteinsäureesters für sich auf 200° und bei der Behandlung desselben mit starker Salzsäure in der Kälte.

Anders jedoch wirken die concentrirte Schwefelsäure und concentrirte Phosphorsäure in der Kälte ein. Sie entziehen dem Diacetbernsteinsäureester ein Molekül Wasser und verwandeln ihn in den Diäthylester der Carbopyrotritarsäure, welche demnach entgegen den von Harrow und Baeyer aufgestellten Formeln



als Dicarbonsäure aufgefasst werden muss.

Der Carbopyrotritarsäurediäthylester hat den Charakter eines Ketonsäureesters völlig verloren, er ist unlöslich in Alkali und reagirt nicht mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin. Sein ganzes Verhalten,

---

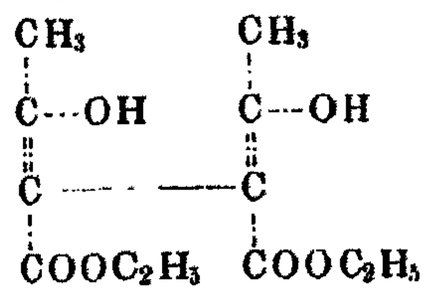
[1]) Den zu dieser und der folgenden Arbeit verwandten Acetessigester verdanke ich der Direktion der Höchster Fabrik »Farbwerke, vormals Meister, Lucius und Brüning«, welche mir ausreichende Quantitäten von demselben mit grösster Liberalität zur Verfügung stellte. Ich sage derselben für ihr freundliches Entgegenkommen auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank. Knorr.

[2]) Diese Berichte XVII, 1635.

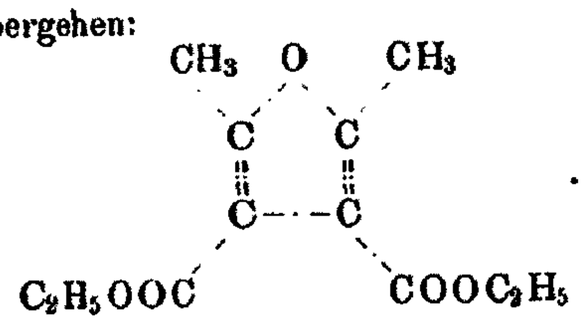
[3]) Ann. Chem. Pharm. 201, 145.

seine Bildungsweise und der glatte Uebergang der Carbopyrotritarsäure in Pyrotritarsäure lassen ihn als Diäthylester einer Furfurandicarbonsäure erscheinen. Die Bildung dieses Körpers aus dem Diacetbernsteinsäureester ist wohl in folgender Weise zu interpretiren:

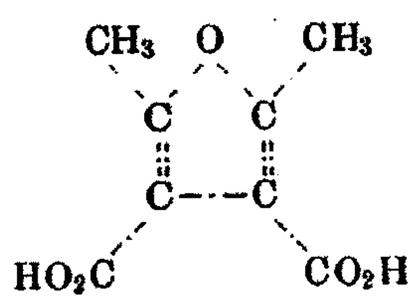
Denkt man sich den Diacetbernsteinsäureester unter dem Einflusse der concentrirten Schwefelsäure durch Wasseraddition und -Abspaltung in die labile Form übergeführt,



ähnlich wie dies Hantzsch für den Acetessigester nachgewiesen hat, so kann derselbe leicht durch Wasserabspaltung zwischen den beiden Hydroxylen in ein Furfuranderivat, den Dimethylfurfurandicarbonsäureester, übergehen:



Für die Carbopyrotritarsäure, welche durch Verseifung dieses Esters glatt gewonnen wird, ergiebt sich dann die Formel einer Dimethylfurfurandicarbonsäure von folgender Structur:



Im Folgenden gebe ich in aller Kürze das experimentelle Material dieser Arbeit.

Verhalten des Diacetbernsteinsäureesters beim Erhitzen.

Diacetbernsteinsäureester wurde im Oelbade einige Zeit auf 200° erhitzt. Es machte sich alsbald eine geringe Alkoholentwickelung bemerkbar und die Reaktionsmasse nahm eine dunkle Farbe an.

Sobald die Alkoholabgabe aufhörte, wurde die Reaktion unterbrochen und die erkaltete Schmelze mehrmals aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Es wurden so glitzernde, flache Nadeln erhalten,

welche in Zusammensetzung und Eigenschaften völlig mit der von Harrow beschriebenen Carbopyrotritarestersäure (Dimethylfurfurandicarbonestersäure) übereinstimmen.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{12}O_5$
C	56.18	56.60 pCt.
H	5.69	5.66 »

Der Schmelzpunkt wurde auch nach viermaligem Umkrystallisiren, vielleicht wegen Spuren beigemengter Carbopyrotritarsäure etwas zu hoch, bei 109° gefunden.

Die Dimethylfurfurandicarbonestersäure entsteht aus dem Diacetbernsteinsäureester durch Alkoholaustritt.

Wahrscheinlich verläuft diese Reaktion aber in 2 Phasen, indem sich zuerst unter Wasseraustritt der Dimethylfurfurandicarbonsäurediäthylester bildet, der durch das Wasser im *status nascens* zur Estersäure verseift wird.

Diacetbernsteinsäureester und concentrirte Salzsäure.

Der Diacetbernsteinsäureester löst sich in concentrirter Salzsäure leicht auf. Nach einigen Stunden scheiden sich aus der Lösung feine, seidenweiche Nadeln ab, und bald erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem Brei solcher Krystalle, welche auf Asbest abgesogen, mit concentrirter Salzsäure und dann mit Wasser gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, den Schmp. 82—83° und die Zusammensetzung $C_{10}H_{12}O_5$ zeigen.

	Gefunden	Berechnet
C	56.38	56.60 pCt.
H	5.71	5.66 »

Auf diesem Wege hatte sich also ebenfalls die Dimethylfurfurandicarbonestersäure gebildet. Auch bei dieser Reaktion entsteht als Zwischenprodukt der Diäthylester, der durch Verseifung weiter in die Estersäure übergeführt wird.

Wird der Diacetbernsteinsäureester mit starker Salzsäure nur kurz aufgekocht, so entsteht als Hauptprodukt der im Folgenden eingehender beschriebene Carbopyrotritarsäurediäthylester neben etwas Pyrotritarsäure.

Die Carbopyrotritarestersäure schmilzt bei 83°. Vorsichtig erhitzt destillirt sie unzersetzt. Sie schmilzt auf siedendem Wasser, das nur wenig davon aufnimmt und in der Kälte in glitzernden, flachen Nadeln wieder abscheidet.

In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich und wird daraus in schönen, strahligen Massen erhalten.

Von Alkalien, auch Soda, wird sie leicht aufgenommen und aus der alkalischen Lösung durch Säuren unverändert wieder abgeschieden.

Beim Kochen mit wässrigem oder alkoholischem Kali wird sie leicht zu Carbopyrotritarsäure vom Schmp. 230° verseift.

Dieselbe Verseifung erleidet sie, wie schon Harrow angegeben, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure.

Aus den warmen Lösungen in concentrirter Schwefelsäure und Phosphorsäure fällt sie beim Verdünnen mit Wasser unverändert wieder aus.

Carbopyrotritarsäurediäthylester (Dimethylfurfurandicarbonsäureester).

Diacetbernsteinsäureester löst sich in concentrirter Schwefelsäure unter gelinder Erwärmung auf. Die Lösung wurde nach mehrstündigem Stehen in der Kälte mit Wasser verdünnt. Es schied sich ein Oel ab, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Dasselbe wurde der Mutterlauge durch Aether entzogen und destillirt. Es ging bei der ersten Destillation vollständig zwischen 274—280° über; bei der zweiten Destillation zeigte es den constanten Siedepunkt 275.5° bei 735 mm Druck. Die Ausbeute nach dieser Methode ist quantitativ.

Beim Erhitzen des Diacetbernsteinsäureesters mit concentrirter Phosphorsäure wurde dasselbe Oel auch in guter Ausbeute erhalten.

Die Analyse des reinen Oels gab die auf die Formel $C_{12}H_{16}O_5$ stimmenden Zahlen.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet
C	59.65	59.75	60.00 pCt.
H	6.57	6.69	6.66 »

Das Oel ist demnach aus dem Diacetbernsteinsäureester einfach durch Wasserabspaltung nach der folgenden Gleichung entstanden:

$$C_{12}H_{18}O_6 - H_2O = C_{12}H_{16}O_5$$

und muss als Dimethylfurfurandicarbonsäureester aufgefasst werden.

Es hat den Charakter eines Ketonsäureesters völlig verloren und unterscheidet sich vom Diacetbernsteinsäureester durch seine Unlöslichkeit in Alkali und seine Indifferenz gegen Hydrazin und Hydroxylamin.

Bei der Verseifung mit alkoholischem Kali wird es glatt in die Carbopyrotritarsäure übergeführt nach der Gleichung:

$$C_{12}H_{16}O_5 + 2H_2O = C_8H_8O_5 + 2C_2H_6O.$$

Carbopyrotritarsäure (Dimethylfurfurandicarbonsäure).

Wird Carbopyrotritarsäureester mit überschüssigem, alkoholischem Kali erwärmt, so tritt sofort Ausscheidung flimmernder Krystalle ein und in wenigen Sekunden erstarrt die ganze Masse zu einem Brei feiner

seideweicher Nadeln, welche das neutrale Kaliumsalz der Carbopyrotritarsäure darstellen. Dasselbe wurde durch Waschen mit Alkohol vom überschüssigen Alkali befreit.

Das daraus durch Umsetzung mit Baryumnitrat gewonnene Barytsalz gab annähernd die auf die Formel $C_8H_6BaO_5$ stimmenden Zahlen:

Gefunden		Ber. für $C_8H_6BaO_5$	Ber. für $C_8H_7\frac{Ba}{2}O_5$
Ba	41.1	42.9	27.38 pCt.

Verdünnte Säuren fällen aus der wässrigen Lösung des Kalisalzes die Carbopyrotritarsäure in feinen, weissen Nädelchen, welche aus heissem Wasser krystallisirt, den Schmelzpunkt 230° und die Zusammensetzung $C_8H_8O_5$ zeigen.

	Gefunden	Berechnet
C	52.08	52.17 pCt.
H	4.39	4.35 »

In allen physikalischen und chemischen Eigenschaften zeigte die Säure Uebereinstimmung mit der Carbopyrotritarsäure Harrow's.

Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt lieferte sie unter Kohlensäureabgabe ein Sublimat, das sich leicht als Pyrotritarsäure identificiren liess.

Beim Erhitzen mit Natronkalk erhielt ich daraus ein flüchtiges Oel, das sich in Wasser nicht löste und sich mit Salzsäure rothfärbte. Dasselbe stellt vielleicht das entsprechende Dimethylfurfuran dar.

Beim Erhitzen mit Wasser auf 200° erhielt ich aus der Säure einen wasserlöslichen Körper.

Die Carbopyrotritarsäure ist eine 2basische Säure; sie bildet neutrale und saure Salze von den Formeln

$$C_8H_6M'_2O_5 \quad \text{und} \quad C_8H_7M'O_5.$$

Die neutralen Salze werden durch Fällen der wässrigen Lösung des neutralen Kaliumsalzes mit neutralen Metallsalzlösungen als weisse Niederschläge erhalten.

Das Silbersalz ist amorph oder mikrokrystallinisch und unbeständig gegen das Licht; es besitzt die Zusammensetzung: $C_8H_6Ag_2O_5$.

	Gefunden	Berechnet
Ag	54.6	54.27 pCt.

(Pb-, Cu-, Ni-, Co-, Ur-, Ba-, Ca-)Salze krystallisiren in farblosen, wohlausgebildeten Krystallen.

Harrow konnte keine neutralen Salze der Carbopyrotritarsäure erhalten; will aber beim Kochen derselben mit Alkali neutrale Salze einer unter Wasseraufnahme aus der Carbopyrotritarsäure entstandenen

Säure von der Formel $C_8H_{10}O_6$ erhalten haben, was ihn bewog, die Carbopyrotritarsäure als Lactonsäure anzusehen.

Ich habe Harrow's Versuch wiederholt und erhielt dabei die neutralen Salze der Carbopyrotritarsäure.

0.486 g Säure wurde in einer Lösung von 2 Aequivalenten, d. h. von 0.1215 g Natrium, zur Lösung gebracht.

Diese Lösung färbt Curcumapapier roth und verhält sich genau, wie die Lösung des bei der Verseifung des Diäthylester gewonnenen Kalisalzes.

Sie giebt mit neutraler Silbernitratlösung einen amorphen, lichtempfindlichen Niederschlag von neutralem carbopyrotritarsaurem Silber.

Wird die Lösung des Natronsalzes vor dem Zusatz der Silberlösung gekocht, so fällt das Silbersalz nicht in amorphen Flocken, sondern in deutlichen Krystallen aus, erscheint dadurch weisser und ist in dieser Form auch viel lichtbeständiger.

Diese Erscheinung mag die Veranlassung zu Harrow's Irrthum gegeben haben.

Das so gewonnene Silbersalz hat die Zusammensetzung:

$$C_8H_6Ag_2O_5.$$

	Berechnet	Gefunden
C	54.6	54.27 pCt.

Die von Harrow für sein Silbersalz gefundenen Werthe stimmen auch besser auf die Formel $C_8H_6Ag_2O_5$ als auf die Formel $C_3H_8Ag_2O_6$.

	Berechnet für $C_8H_8Ag_2O_6$	Gefunden von Harrow I.	II.	III.	Berechnet für $C_8H_6Ag_2O_5$
C	23.08	24.19	24.47	—	24.12
H	1.92	1.56	1.64	—	1.51
Ag	51.92	52.93	52.94	53.04	54.27
O	23.08	—	—	—	20.10

Durch Auflösen der Carbopyrotritarsäure in Ammoniak und Kochen der Lösung bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches wurde eine Lösung des sauren Ammoniaksalzes erhalten. Dieses liefert durch Umsetzung mit Metallsalzen die sauren Salze der Carbopyrotritarsäure als weisse Niederschläge.

Die Salze von Pb, Cu, Hg, Co, N, Ur, Ba, Ca wurden so in gut ausgebildeten Krystallen gewonnen. Das saure Silbersalz ist lichtbeständig und krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln.

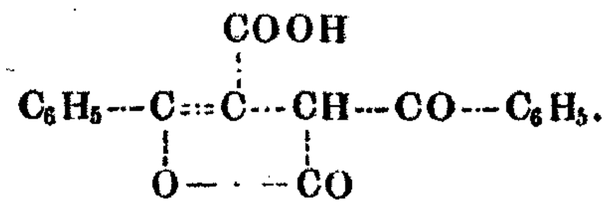
Es gab bei 120° getrocknet die Werthe:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_7AgO_5$
Ag	36.8	37.11 pCt.

Dasselbe Salz wurde bei der Umsetzung des neutralen Kaliumsalzes mit einer sauren, freie Salpetersäure haltenden Silberlösung

gewonnen. Es stimmt in seinen Eigenschaften vollkommen mit dem von Harrow beschriebenen Silbersalz überein.

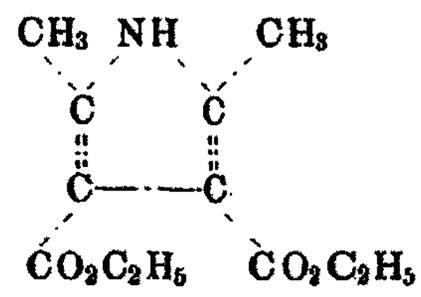
In analoger Weise, wie Harrow bei der Schwefelsäurespaltung des Diacetbernsteinsäureesters zu der Carbopyrotritarsäure gelangte, haben Baeyer und Perkin[1]) aus dem Dibenzoylbernsteinsäureester eine Säure gewonnen, welche sie, der Anschauung Harrow's folgend, für das Monolacton der Dibenzoylbernsteinsäure halten und welcher sie die folgende Formel zuschreiben:



Mit der Erkenntniss, dass die Carbopyrotritarsäure als Dimethylfurfurandicarbonsäure und nicht als Lactonsäure aufzufassen ist, wird auch diese Formel unwahrscheinlich. Es scheint vielmehr, dass auch dieser Körper ein Furfuranderivat und zwar die Diphenylfurfurandicarbonsäure darstellt.

Das daraus durch Essigsäureanhydrid erhaltene Dilacton könnte dann als Säureanhydrid aufgefasst werden. Der Versuch, ein gleiches Anhydrid aus der Carbopyrotritarsäure zu erhalten, ergab ein negatives Resultat. Für die Auffassung der fraglichen Säure als Diphenylfurfurandicarbonsäure spricht auch der Umstand, dass Baeyer und Perkin daraus nur Salze einer zweibasischen Säure darstellen konnten. Eine erneute Untersuchung jener Salze muss diese Frage endgiltig entscheiden.

Im Anschluss an diese Mittheilung möchte ich kurz erwähnen, dass ich bei Einwirkung von wässrigem oder alkoholischem Ammoniak auf den Diacetbernsteinsäureester den Dimethylpyrroldicarbonsäureester von der Formel



erhalten habe, welcher dem Carbopyrotritarsäurediäthylester entspricht.

Dieser Ester ist isomer, nicht identisch mit dem von mir früher beschriebenen, durch Reduktion des Isonitroso-β-imidobuttersäureesters gewonnenen Dimethylpyrroldicarbonsäureester.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 59.

In analoger Weise habe ich durch Einwirkung von Anilin, Paratoluidin und β-Naphtylamin die am Stickstoff substituirten Pyrrolderivate gewonnen.

In ähnlicher Weise werden voraussichtlich alle primären Aminbasen auf den Diacetbernsteinsäureester reagiren. In ihrem gesammten Verhalten sind alle diese Produkte dem früher beschriebenen Dimethylpyrroldicarbonsäureester ausserordentlich ähnlich. Da die ausführliche Untersuchung dieser Körper wohl noch längere Zeit in Anspruch nehmen wird, so möchte ich mir durch diese kurze Notiz die ungestörte Bearbeitung dieses Capitels sichern.

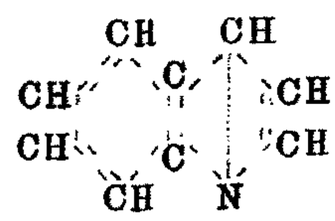
---

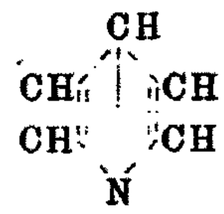
617. Ludwig Knorr und Otto Antrick: Zur Constitutionsfrage des Chinolins.

[Aus dem Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 12. December.)

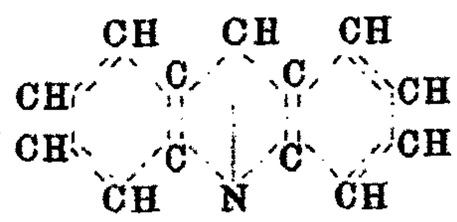
Den älteren Formeln für Chinolin und Pyridin sind in neuerer Zeit bekanntlich die Formeln





entgegengestellt worden.

Dieselben unterscheiden sich von den älteren Formeln wesentlich darin, dass sie die Verkettung des Stickstoffs auch mit dem in Parastellung befindlichen Kohlenstoffatom ausdrücken. Sie stützen sich auf die von Riedel [1]) und Bernthsen [2]) aufgestellte Acridinformel



sowie auf die Synthese des γ-Phenyllutidindicarbonsäureesters aus Benzaldehyd, Ammoniak und Acetessigester von A. Hantzsch [3]).

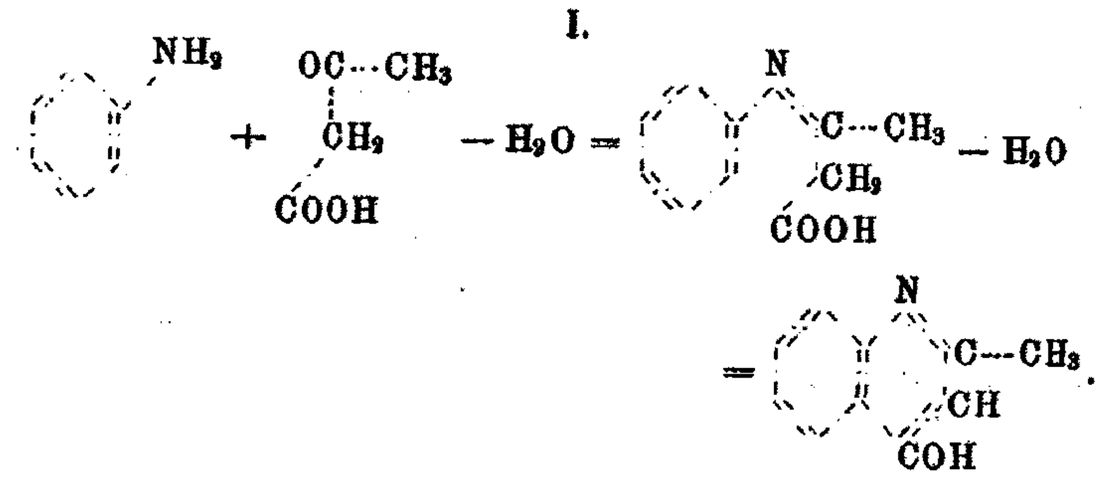
---

[1]) Diese Berichte XVI, 1609.
[2]) Diese Berichte XVI, 1802.
[3]) Diese Berichte XVII, 1512.

Gegenüber diesen Gründen hat E. Fischer[1]) gezeigt, dass im reducirten Pyridin keine Neigung des Stickstoffs besteht, mit dem in Parastellung befindlichen Kohlenstoffatom in Bindung zu treten.

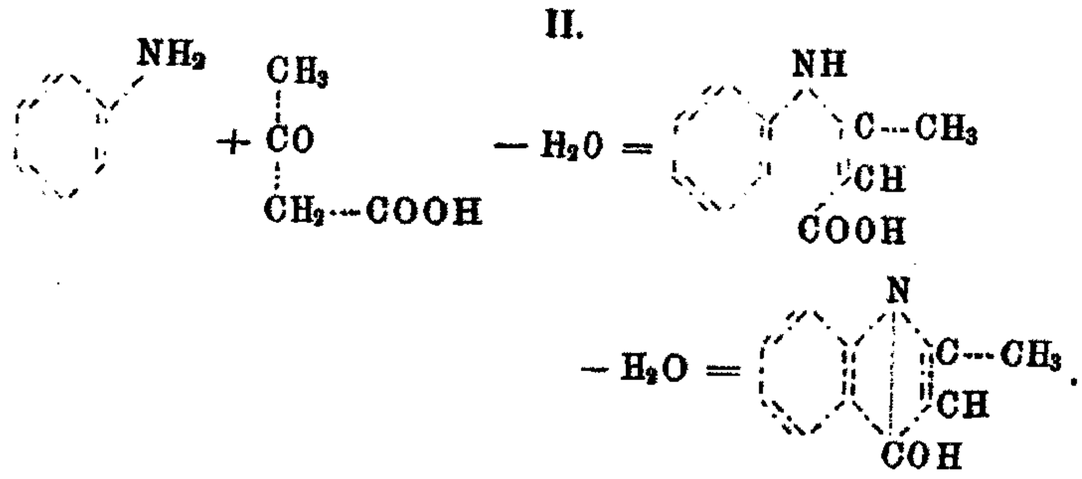
Vor einiger Zeit hat der Eine von uns[2]) eine Chinolinsynthese beschrieben, welche er vorläufig durch folgende Formulirung anschaulich gemacht hat:

I.



Natürlich kann die Reaktion ebenso gut in anderem Sinne verlaufen und so zu einem Oxychinaldin führen, das der neueren Auffassung entsprechen würde:

II.



Wir haben diese Reaktion nun eingehender studirt, in der Hoffnung, diese Frage entscheiden und damit eine Stütze für die eine oder die andere Chinolinformel gewinnen zu können.

Der Versuch hat gezeigt, dass die Synthese, wenigstens in der ersten Phase, nach dem unter II. gegebenen Schema verläuft.

Zunächst gelang uns der Nachweis einer doppelten Bindung zwischen dem α- und β-Kohlenstoffatom der Anilacetessigsäure. Dieselbe verbindet sich mit 2 Atomen Brom zu einem Dibromadditionsprodukt, welches in der Wärme in Bromwasserstoff und eine monobromsubstituirte Säure zerfällt. Aus der Mono-

[1]) Diese Berichte XVII, 1798.

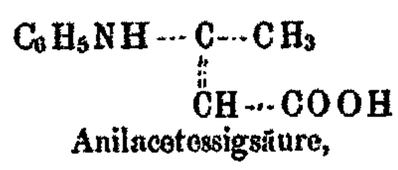
[2]) Diese Berichte XVI, 2593; XVII, 540.

bromanilacetessigsäure lässt sich durch alkoholisches Kali leicht Bromwasserstoff abspalten, es kann sich also das Brom nur in der fetten Seitenkette, nicht im Benzolkern der gebromten Säure befinden.

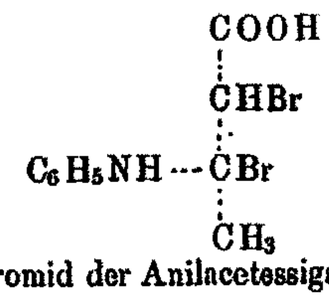
Unter dem Einflusse condensirender Mittel, am besten der concentrirten Schwefelsäure, verliert die Bromanilacetessigsäure Wasser und geht in ein bromirtes Oxychinaldin über. Das Brom muss in dieser Verbindung die Py_2-Stelle einnehmen, da die Py_1- und Py_3-Stellen durch Methyl und Sauerstoff besetzt sind.

Daraus lässt sich rückwärts schliessen, dass das Brom in der Bromanilacetessigsäure die α-Stelle einnimmt, dass also α- und β-Kohlenstoff in der Anilacetessigsäure doppelt gebunden sind, mithin diese Säure als Phenyl-β-amidocrotonsäure[1]) aufzufassen ist.

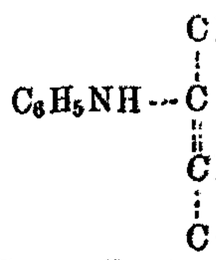
Den beschriebenen Produkten kommen demnach die folgenden Constitutionsformeln zu:



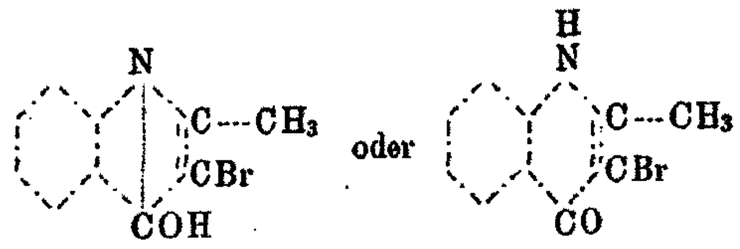
Anilacetessigsäure,



Dibromid der Anilacetessigsäure,



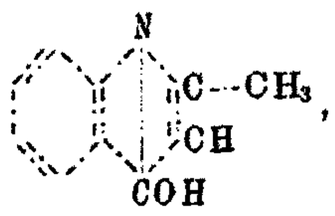
Bromanilacetessigsäure,



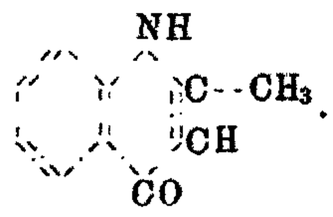
Bromoxychinaldin.

Für das γ-Oxychinaldin bleibt dann nur die Wahl zwischen den beiden folgenden Formeln:

I.



II.



Wie im Folgenden gezeigt werden soll, scheinen beide Formen, welche sich zu einander wie Lactim zu Lactam verhalten, zu exi-

---

[1]) Versuche zur Darstellung der Anilacetessigsäure durch Condensation von β-Chlorcrotonsäure mit Anilin sind bereits in Angriff genommen.

Das aus Acetessigester durch Einwirkung von Ammoniak gewonnene Produkt ist jedenfalls in analoger Weise zusammengesetzt und als β-Amidocrotonsäureester aufzufassen. Knorr.

stiren. Wir bezeichnen dieselben wegen gewisser Analogien mit dem Indoxyl als

1) Py-1-Methylchinoxyl und 2) Py-1-Methylpseudochinoxyl.

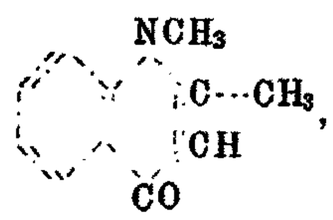
Das γ-Oxychinaldin scheint nach seinen wichtigsten Reaktionen das Py-1-Methylchinoxyl zu sein.

Salpetrige Säure, Essigsäureanhydrid, Acetylchlorid bei 130°, Jodmethyl bei Temperaturen bis 180°, kochendes Hydrazin, Hydroxylamin in alkalischer und saurer Lösung sind ohne Einwirkung auf den Körper, wodurch das Vorhandensein einer Imido- und Carbonylgruppe in demselben äusserst unwahrscheinlich wird.

Für die Anwesenheit eines Hydroxyls in demselben spricht die grosse Aehnlichkeit des Körpers mit Carbostyril, die Löslichkeit in Alkali, die quantitative Ueberführung in ein Monochlorchinaldin beim Zusammenschmelzen mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid und die glatte Bildung von Chinaldin bei der Zinkstaubdestillation.

Für die Formel II. dagegen spricht nur das interessante Verhalten des γ-Oxychinaldins bei der Methylirung in alkalisch-alkoholischer Lösung.

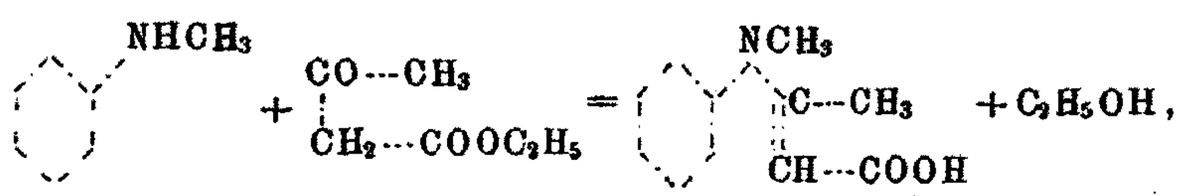
Während aus einem Oxychinaldin bei dieser Reaktion die Bildung eines Methyläthers zu erwarten war, entstand dabei ein Körper, dem ohne Zweifel die Constitution eines am Stickstoff methylirten Py-1-Methylpseudochinoxyls,

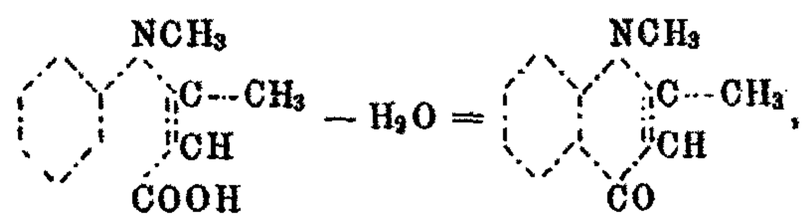


zukommt.

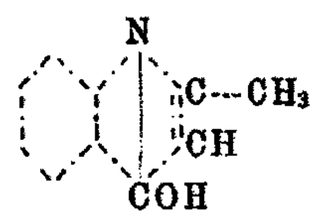
Schon die Beständigkeit des Körpers gegen 20procentige Salzsäure, welche denselben bei Temperaturen selbst gegen 200° nicht angreift, machte es wahrscheinlich, dass er das Methyl nicht an Sauerstoff, sondern an Stickstoff gebunden enthalte.

Diese Vermuthung wurde zur Gewissheit, als es uns gelang denselben Körper durch Condensation von Methylanilin mit Acetessigäther unter denselben Umständen zu gewinnen, unter welchen das γ-Oxychinaldin aus Anilin und Acetessigester erhalten worden war. Diese Condensation kann nur nach folgendem Schema verlaufen:

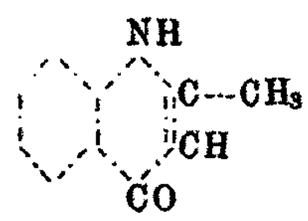




und muss zu dem am Stickstoff methylirten Py-1-Methylpseudochinoxyl führen. Die Bildung dieses Körpers aus dem γ-Oxychinaldin kann nur durch den Uebergang der Lactimform



in die Lactamform



erklärt werden und setzt eine Bindung des Stickstoffs im γ-Oxychinaldin mit dem in Parastellung befindlichen Kohlenstoffatom voraus.

Sollte es gelingen, die oben für das γ-Oxychinaldin wahrscheinlich gemachte Lactimform durch weiteres experimentelles Material endgiltig zu beweisen, so wäre damit die Richtigkeit der neuen Chinolinformel ausserordentlich wahrscheinlich gemacht.

Das bis jetzt vorliegende Material halten wir indess bei der Wichtigkeit dieser Frage noch nicht für ausreichend, um schon heute zwischen den beiden für das γ-Oxychinaldin möglichen Formeln endgiltig zu entscheiden.

Im Folgenden geben wir kurz die experimentellen Belege zu dieser Arbeit:

Bromanilacetessigsäure.

Ein Molekül Anilacetessigsäure, in Chloroform gelöst, nimmt ein Molekül Brom unter Entfärbung auf. Die Lösung enthält offenbar das Dibromadditionsprodukt, welches wir bisher nicht isolirt haben. Erwärmt man nun diese Lösung bis auf den Siedepunkt des Chloroforms, so entweichen Ströme von Bromwasserstoff und nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung der in Chloroform ziemlich schwer löslichen Bromanilacetessigsäure.

Zur Analyse wurde dieselbe aus Weingeist umkrystallisirt; wir erhielten so perlmutterglänzende Blättchen, die bei 138° unter Zer-

setzung schmelzen. In vacuo, über Schwefelsäure getrocknet, haben sie die Zusammensetzung: $C_{10}H_{10}NO_2Br$.

	Gefunden	Berechnet
C	46.97	46.87 pCt.
H	4.02	3.9 »
Br[1])	32.94	31.25 »
N	5.45	5.47 »

Die Bromanilacetessigsäure ist in Wasser, Chloroform und Aether schwer löslich; leicht löst sie sich in heissem Alkohol und in alkalischen Flüssigkeiten.

Beim Kochen mit alkoholischem Kali wird sie in eine bromfreie Säure verwandelt; sie enthält also das Brom in der fetten Seitenkette, nicht im Benzolkern.

Wie schon oben angegeben, besitzt der Körper die Constitution:

$$\begin{array}{c} CH_3 \text{---} CNH \text{=} CBr \text{---} COOH \\ | \\ C_6H_5 \end{array},$$

ist also als α-Bromphenyl-β-amidocrotonsäure aufzufassen.

Unter dem Einflusse condensirender Mittel spaltet die Bromanilacetessigsäure Wasser ab, indem sie in ein gebromtes Oxychinaldin in

Py-1Methyl-2Brom-3Oxychinolin

übergeht.

Zur Darstellung dieses Produkts wurde die Bromanilacetessigsäure mehrere Stunden in der Kälte mit concentrirter Schwefelsäure digerirt. Beim Eingiessen der schwefelsauren Lösung in Wasser schied sich ein Körper in weissen Flocken aus, welcher mit dem γ-Oxychinaldin die grösste Aehnlichkeit zeigte.

Er ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether und Chloroform; löslich in Alkalien und Säuren. Aus Alkohol wurde er in feinen, seideglänzenden, verfilzten Nadeln erhalten, die bei ca. 258° schmolzen und bei der Analyse die für die Formel $C_{10}H_8NOBr$ berechneten Werthe ergaben:

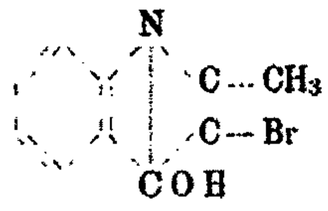
	Gefunden	Berechnet
C	50.37	50.42 pCt.
H	3.58	3.36 »
Br	34.89	33.61 »
N	5.8	5.88 »

Beim Kochen mit alkoholischem Kali verliert der Körper allmählich sein Brom.

---

[1]) Beim Glühen des Bromids mit Kalk destillirt Anilin in die Vorlage über, welches durch die bekannten Reaktionen als solches charakterisirt wurde.

Wie oben angegeben, muss demselben wahrscheinlich folgende Constitutionsformel:



zugeschrieben werden.

Az[1])-Methyl-Py-1 Methyl-Pseudochinoxyl.

Dieser Körper wurde, wie oben schon angeführt, auf zwei verschiedenen Wegen gewonnen; einmal durch Condensation von Monomethylanilin und Acetessigester, dann auch durch Methylirung des γ-Oxychinaldins in alkalischer Lösung.

1) Darstellung aus Methylanilin.

Aequivalente Mengen Acetessigester und Anilin wurden 8 Stunden lang im Rohr auf 150° erhitzt, das Reaktionsprodukt in concentrirte Schwefelsäure eingetragen und längere Zeit damit digerirt; die schwefelsaure Lösung wurde hierauf auf Eis gegossen und mit Alkali übersättigt, wodurch sich ein braun gefärbtes Oel abschied, das zum grössten Theil aus unverändertem Monomethylanilin bestand und durch Destillation mit Wasserdampf von der alkalischen Mutterlauge getrennt wurde. Die Letztere schied nach dem Erkalten reichliche Mengen feiner zarter Nadeln ab, welche filtrirt, mit Wasser gewaschen und aus Aether umkrystallisirt wurden.

Das so gereinigte Produkt besass über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet die Zusammensetzung: $C_{11}H_{11}NO$.

	Gefunden	Berechnet
C	76.41	76.3 pCt.
H	6.51	6.36 »
N	8.21	8.09 »

2) Darstellung aus γ-Oxychinaldin.

γ-Oxychinaldin wurde mit überschüssigem Jodmethyl und einem Aequivalent Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung mehrere Stunden am Rückflusskühler bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gekocht. Nach dem Wegkochen des Alkohols schied sich auf Zusatz von verdünntem Alkali des Dimethylpseudochinoxyl als farbloses Oel ab. Durch Behandlung mit Wasserdampf wurde es von einer ganz geringen Menge eines leicht flüchtigen, aromatisch riechenden Oels befreit, welches wahrscheinlich den wahren Methyläther des γ-Oxychinaldins darstellt.

[1]) Die am Stickstoff des Chinolins befindlichen Gruppen wollen wir in der Folge stets durch das Symbol »Az« bezeichnen. Vergl. die Nomenclatur der Chinizinderivate. Diese Berichte XVII, 2036.

Nach dem Erkalten der alkalischen Flüssigkeit krystallisirt das Dimethylpseudochinoxyl in feinen Nadeln, welche mit kaltem Wasser gewaschen wurden. Nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Aether stimmte es in seinen Eigenschaften und der Zusammensetzung mit dem nach der ersten Methode gewonnenen Produkte völlig überein.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{11}NO$
C	76.23	76.3 pCt.
H	6.38	6.36 »
N	8.04	8.09 »

Die nach beiden Methoden gewonnenen Produkte schmolzen an demselben Thermometer gleichzeitig bei 132°, sie destilliren vorsichtig erhitzt unzersetzt und besitzen dieselben Löslichkeitsverhältnisse und dieselbe Krystallform. Sie sind leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Säuren, löslich in Aether und Wasser; unlöslich in Alkalien, durch welche sie aus der wässrigen Lösung gefällt werden. Ihre Chromate, sowie die Gold- und Platindoppelsalze zeigen genau die nämliche Krystallform. Die letzteren krystallisiren aus verdünnter Salzsäure in feinen Nadeln, die den Schmelzpunkt 215° und die Zusammensetzung:

$$(C_{11}H_{11}NO\,.\,HCl)_2PtCl_4$$

besitzen.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet
Pt	25.6	25.78	25.79 pCt.

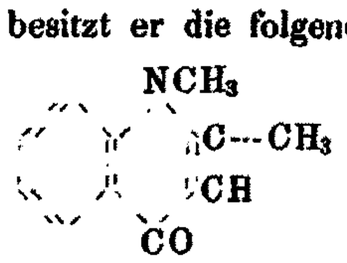
Sie lösen sich sehr leicht in Wasser und heisser, verdünnter Salzsäure; jedoch scheinen sie bei der Behandlung mit Wasser Veränderung zu erleiden, indem die orange gefärbten Nadeln in hellgelbe übergehen.

Beim Erhitzen mit 20 pCt. Salzsäure auf 180 — 200° bleibt das Dimethylpseudochinoxyl unverändert, ein Zeichen, dass das Methyl am Stickstoff gebunden ist.

Bei der Einwirkung von Bromwasser liefert dasselbe ein in weissen Nadeln krystallisirendes Bromsubstitutionsprodukt.

In seinem ganzen Verhalten zeigt der Körper die grösste Aehnlichkeit mit dem Methylpseudolutidostyril von Hantzsch[1]), sowie mit dem von Lieben und Haitinger[2]) erhaltenen methylirten Oxypyridin.

Wie oben ausgeführt, besitzt er die folgende Constitution:



[1]) Diese Berichte XVII, 1019.
[2]) Diese Berichte XVII, 1507.

Py-1Methyl-3Chlorchinolin.

Zur Darstellung dieses Körpers wurde das γ-Oxychinaldin mit der anderthalbfachen Menge Phosphorpentachlorid gemischt und unter Zusatz von wenig Phosphoroxychlorid im Oelbad auf 135 — 140° erhitzt, bis die Salzsäureentwicklung beendigt war. Nach dem Erkalten wurde die Reaktionsmasse in Wasser gegossen und mit Alkali neutralisirt; hierdurch schied sich das gebildete Chlorid als erstarrendes Oel aus, welches durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt wurde. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in feinen, verfilzten Nadeln, welche in vacuo getrocknet die Zusammensetzung $C_{10}H_8NCl$ zeigten.

	Gefunden	Berechnet
C	67.58	67.6 pCt.
H	4.36	4.5 »
Cl	21.00	20.0 »

Das Py-1Methyl-3Chlorchinolin ist fast unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol, Chloroform und Aether; es schmilzt bei 59°, siedet gegen 290° unzersetzt und liefert ein schneeweisses, strahlig krystallisirendes Destillat. Mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig und besitzt einen stechenden, zum Niesen reizenden und an Chinaldin erinnernden Geruch. In Säuren löst es sich leicht und giebt ein in gut ausgebildeten Würfeln krystallisirendes Platindoppelsalz.

Schon beim Kochen mit alkoholischem Kali wird dem Chlorid das Chlor entzogen; diese Leichtigkeit, das Chlor gegen andere Gruppen auszutauschen, scheint also nicht für das Py-1Chlorchinolin allein charakteristisch zu sein.

Versuch zum Nachweis einer Imidogruppe im γ-Oxychinaldin.

Um zwischen den beiden oben angeführten Formeln für das γ-Oxychinaldin, dem Methylchinoxyl und dem Methylpseudochinoxyl, zu entscheiden, haben wir versucht, in diesem Körper eine Imidogruppe nachzuweisen, jedoch mit negativem Resultat. Dasselbe wird, wie schon erwähnt, durch Jodmethyl selbst bei Temperaturen bis 180° nicht angegriffen; ebenso wenig wirkt salpetrige Säure darauf ein. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, desgleichen beim Erhitzen mit Acetylchlorid im Rohr auf 125° wird es nicht verändert.

Ebenso wenig gelang der Nachweis einer Carbonylgruppe, da das γ-Oxychinaldin beim andauernden Kochen mit Phenylhydrazin und ebenso bei der Einwirkung von Hydroxylamin unverändert bleibt.

Demnach ist das γ-Oxychinaldin wohl als Py-1Methylchinoxyl, nicht als Py-1Methylpseudochinoxyl anzusprechen.

Zur Entscheidung dieser Frage sind weitere Versuche bereits in Angriff genommen.

Das im Vorhergehenden beschriebene, merkwürdige Verhalten des γ-Oxychinaldins bei der Methylirung mit Jodmethyl und Kali, welches ihm eine besondere Stellung unter den bekannten Chinolinderivaten anweist, findet Analogie in dem Verhalten einiger in jüngster Zeit dargestellter Pyridinverbindungen.

Diese Analogie wird am besten aus einer tabellarischen Zusammenstellung dieser Körper mit dem γ-Oxychinaldin hervorgehen:

1. Oxypyridin, C_5H_4NOH. (Lieben und Haitinger.)[1] (Bildung: aus Ammoniak und Chelidonsäure.)	Liefern bei der Behandlung mit Jodmethyl und Kali die entsprechenden methylirten Derivate.	Methylirtes Oxypyridin, C_6H_7ON. (Bildung: aus Methylamin und Chelidonsäure.)
2. Oxynicotinsäure, $C_5H_3(CO_2H)NOH$. (v. Pechmann.)[2] (Bildung: aus Ammoniak und Cumalinsäure.)		Methoxynicotinsäure, $C_6H_6(CO_2H)NO$.[3] (Bildung: aus Methylamin und Cumalinsäure.)
3. γ-Oxychinaldin, $C_{10}H_8NOH$. (Bildung: aus Anilin und Acetessigsäure.)		Azmethyl, Py-1Methylpseudochinoxyl, $C_{11}H_{11}NO$. (Bildung: aus Methylanilin und Acetessigsäure.)

[1]) Diese Berichte XVII, 1507. [2]) Diese Berichte XVII, 2384.

[3]) Diese von v. Pechmann als Methyläther der Oxynicotinsäure angesprochene Verbindung enthält ohne Zweifel ebenfalls das Methyl an Stickstoff gebunden, indem die Annahme einer Wanderung des Methyls vom Stickstoff zum Sauerstoff bei der so glatten Bildung des Körpers aus Methylamin und Cumalinsäureester wohl unzulässig ist. Man ist hier wohl ebenfalls gezwungen, die Oxynicotinsäure als Lactam der Cumalaminsäure aufzufassen, oder die Umlagerung des Lactims in dieses Lactam bei der Methylirung mit Jodmethyl und Kali anzunehmen.

Zu der Reihe der methylirten Derivate in dieser Tabelle scheint ferner das von Hantzsch [1]) dargestellte Methylpseudolutidostyril zu gehören, das in seinem ganzen Verhalten diesen Körpern, namentlich dem methylirten Oxypyridin von Lieben und Haitinger überaus nahe steht.

Bei dem so analogen Verhalten dieser Pyridinderivate drängt sich die Vermuthung auf, es möchten alle diese Körper gleich constituirt sein, also den Sauerstoff in der Parastellung zum Stickstoff enthalten. Dagegen haben v. Pechmann und Hantzsch die Ansicht ausgesprochen, dass in ihren Produkten der Sauerstoff die Orthostellung zum Stickstoff einnehme, eine Ansicht, die indess bis jetzt keineswegs experimentell bewiesen ist. Sollte das Experiment diese Auffassung bestätigen, so wäre es im höchsten Grade auffallend, dass γ-Oxychinaldin und Carbostyril bei der Methylirung ein so völlig verschiedenes Verhalten zeigen.

Zum Schlusse möchten wir noch auf eine gewisse Analogie des Chinoxyls und Pseudochinoxyls mit Hydrochinon und Chinon hinweisen. Auch bei diesen Körpern ist man gezwungen Umlagerungen anzunehmen, welche sich am besten aus der Lösung einer Bindung zwischen den in Parastellung befindlichen Kohlenstoffatomen erklären lassen.

Hydrochinon. Benzochinon. Nitrosophenol.

Diese Arbeit wird fortgesetzt.

---

618. B. Kühn: Ueber die Einwirkung von Phenylisocyanat auf Amidoverbindungen.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLXXIII.]

(Eingegangen am 13. December.)

Bekanntlich reagirt Phenylisocyanat oder Carbanil mit primären und secundären Aminen in der Weise, dass Additionsprodukte entstehen, welche als substituirte Harnstoffe aufzufassen sind. Wenn $R^{I}NH_2$ und $R^{II}NH$ ein primäres und ein secundäres Amin vorstellen, so verläuft die Reaktion nach der Gleichung:

$$C_6H_5NCO + R^{I}NH_2 = C_6H_5NH\text{---}CO\text{---}NHR^{I}$$

$$\text{und } C_6H_5NCO + R^{II}NH = C_5H_5NH\text{---}CO\text{---}NR^{II}.$$

[1]) Diese Berichte XVII, 1019.

W. Gebhard[1]) hat vor Kurzem diese Reactionen eingehender studirt. Es schien nun von Interesse, zu prüfen, wie sich Carbanil verhält zu solchen Amidoverbindungen, welche geringen oder gar keinen basischen Charakter haben, und zu solchen, bei denen mehr als eine Amido- resp. Imidgruppe im Molekül vorhanden ist. Hr. Prof. Hofmann, welcher mich zu diesen Versuchen anregte, stellte mir das dazu nöthige Carbanil gütigst zur Verfügung. Es ist mir eine angenehme Pflicht, ihm für seine freundliche Unterstützung an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Zuerst liess ich Amide einbasischer Säuren auf Phenylcyanat einwirken und erhielt durchweg Additionsprodukte, d. h. symmetrische Harnstoffe mit einer Phenylgruppe und einem Säurerest. Die allgemeine Reaktionsgleichung ist also folgende:

$$C_6H_5NCO + RCO.NH_2 = C_6H_5NH\cdots CO\cdots NH.COR.$$

Symmetrischer Phenylbenzoylharnstoff
$C_6H_5NH\cdots CO\cdots NH.C_7H_5O$

entsteht, wenn man trockenes Benzamid mit der entsprechenden Menge Phenylcyanat bei einer Temperatur von 150° so lange digerirt, bis der stechende Geruch nach Carbanil verschwunden ist. Das erstarrte Reaktionsprodukt wird in Alkohol aufgenommen. Aus der erkalteten Lösung krystallisirt besagter Harnstoff in langen, seideglänzenden, verfilzten Nadeln, welche bei 199° constant schmelzen.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
C	70	70.21	69.83 pCt.
H	5	5.18	5.23 »

Der Körper ist in Alkohol leicht, in Aether wenig und in Wasser gar nicht löslich; er zerfällt beim Erhitzen in Phenylcyanat und Benzamid.

Ich will an dieser Stelle gleich erwähnen, dass bei allen Reaktionen die Substanzen in absolut trocknem Zustande anzuwenden sind, da sich Phenylcyanat mit Wasser sehr leicht zu Diphenylharnstoff umsetzt:

$$2C_6H_5NCO + H_2O = CO_2 + C_6H_5NH.CO.NHC_6H_5,$$

welcher die Reingewinnung der Körper sehr erschwert.

Symmetrischer Phenylpropionylharnstoff
$C_6H_5NH\cdots CO\cdots NH.C_3H_5.O.$

Man giebt zu trocknem Propionamid die aequivalente Menge Phenylcyanat, schmilzt das Gemisch im Kolben und erhitzt vorsichtig,

[1]) Diese Berichte XVII, 2088.

bis der Geruch des Phenylcyanats nicht mehr wahrnehmbar ist. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt der neu gebildete Körper in concentrisch angeordneten Prismen, welche bei 137° constant schmelzen.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	62.5	62.8 pCt.
H	6.25	6.50 »

Der Körper ist wenig in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich und zersetzt sich beim Erhitzen, wie der Benzoylharnstoff, in seine beiden Componenten.

Phenylacetylharnstoff $C_6H_5NH---CO---NH.C_2H_3O$

entsteht auf analoge Weise; er schmilzt bei 183° und ist im übrigen identisch mit dem von Mac Creath[1]) bereits dargestellten, welcher ihn aus Diphenylguanidin oder Monophenylharnstoff und Essigsäureanhydrid erhielt.

Aehnliche Harnstoffe entstehen aus gemischten Säureamiden und Phenylcyanat; so gewann ich mit Acetanilid den

Diphenylacetylharnstoff $C_6H_5NH---CO---NC_6H_5.C_2H_3O$,

welcher sich identisch erwies mit dem von Mac Creath[2]) aus Diphenylguanidin und Essigsäureanhydrid gewonnenen.

Analoge Additionsprodukte bildet Phenylcyanat mit Formanilid, Benzanilid, Acetnaphtalid, Benznaphtalid; ich werde dieselben später genauer characterisiren.

Ebenso wie die Säureamide wirken auch aromatische Amidosäuren auf Phenylcyanat ein, mit dem Unterschiede, dass hier die Reaktion bedeutend träger verläuft. So erhielt ich die

Phenylurамidobenzoësäure $C_6H_5NH---CO---NHC_6H_4COOH$

zuerst durch Vermischen einer Lösung von *m*-Amidobenzoësäure in absolutem Aether mit der äquivalenten Menge Phenylcyanat; der neue Körper schied sich nach einigen Stunden in weissen Flocken aus. Da sich indess die *m*-Amidobenzoësäure in Aether nur sehr wenig löst, man also bei der Operation grosse Mengen von Aether anwenden muss, so machte ich den Versuch ohne Lösungsmittel und erzielte eine fast quantitative Ausbeute. Man verfährt am besten, wenn man entsprechende Mengen trockner *m*-Amidobenzoësäure mit Phenylcyanat im zugeschmolzenen Rohr 1—2 Stunden bei einer Temperatur von

[1]) Mac Creath, diese Berichte VIII, 1181.
[2]) ibid.

100° digerirt. Das Reaktionsprodukt wird mit Natronlauge ausgezogen, und aus dem Filtrat die neu gebildete Säure mit Chlorwasserstoffsäure gefällt; sie ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol ganz rein, wie folgende Analysen der bei 100° getrockneten Substanz zeigten.

	Berechnet	Gefunden	
C	65.62	65.84	65.71 pCt.
H	4.68	5.16	4.95 »

Diese Phenyluramidobenzoësäure ist löslich in Alkalien und Alkohol, wenig löslich in Aether, unlöslich in Wasser; sie krystallisirt aus Alkohol in concentrisch gruppirten Prismen, welche bei 270° unter Zersetzung schmelzen. Sie bleibt bei einer Temperatur bis nahe unter ihrem Schmelzpunkt beständig, ohne durch Wasserabspaltung eine Condensation zu erleiden, wie die entsprechende Uramidobenzoësäure; diese zerfällt bei 200° in Wasser und ihr inneres Anhydrid:

$$NH_2\text{---}CO\text{---}NHC_6H_4COOH = H_2O + CO\begin{cases} NH.CO \\ \vdots \\ NH.C_6H_4 \end{cases}$$

Die analoge Phenylsulfuramidobenzoësäure

$$NHC_6H_5\text{---}CS\text{---}NHC_6H_4COOH,$$

welche kürzlich von Ossian Aschan[1]) dargestellt ist, scheint ebensowenig durch Wasserabspaltung eine Condensation zu erleiden; wenigstens hat der Verfasser in seiner Mittheilung davon nichts erwähnt. Durch den Eintritt der Phenylgruppe scheinen also diese Säuren beständiger zu werden.

Etwas anders nun verläuft die Reaktion bei Einwirkung von aliphatischen Amidosäuren auf Phenylcyanat.

So erhielt ich aus α-Amidopropionsäure, $CH_3.CH<\begin{smallmatrix}NH_2\\COOH\end{smallmatrix}$ und Phenylcyanat ausschliesslich Diphenylharnstoff, welcher aus Alkohol krystallisirte.

In der Mutterlauge fand sich zwar noch ein Körper, welcher indess nicht zur Krystallisation zu bringen war. Das Auftreten des Diphenylharnstoffs lässt sich durch die Annahme erklären, dass ein Theil des Phenylcyanats mit dem Alanin das Additionsprodukt gebildet, ein anderer Theil dem neu entstandenen Additionsprodukt Wasser entzogen habe, und mit diesem zu Diphenylharnstoff zusammengetreten sei. Dies wird durch folgende Gleichungen veranschaulicht:

$$C_6H_5NCO + CH_3\text{---}CH\begin{cases}NH_2\\COOH\end{cases} = CO\begin{cases}NHC_6H_5\\NH\text{---}CH<\begin{smallmatrix}CH_3\\COOH\end{smallmatrix}\end{cases}.$$

---

[1]) Ossian Aschan, diese Berichte XVII, 420.

$$CO\begin{cases}NHC_6H_5\\NH\text{---}CH\begin{cases}CH_3\\COOH\end{cases}\end{cases} + 2\,C_6H_5NCO$$

$$= CO\begin{cases}NC_6H_5\,.\,CO\\NH\text{---}CH(CH_3)\end{cases} + CO\begin{cases}NHC_6H_5\\NHC_6H_5\end{cases} + CO_2\,.$$

Phenylmethylhydantoïn.

Phenylmethylhydantoïn konnte ich, wie gesagt, nicht isoliren; ich führte es aber in die entsprechende Hydantoïnsäure über, welche leichter rein zu gewinnen ist. Das bei Einwirkung von Phenylcyanat auf α-Alanin entstandene Produkt wurde zu dem Ende in starker alkoholischer Kalilauge 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht, zur Trockene verdampft, mit warmem Wasser extrahirt und aus dem Filtrat mit Salzsäure eine Säure gefällt, welche aus heissem Wasser in glänzenden Schuppen krystallisirte.

Ihre Analyse liess sie als die gesuchte Phenylmethylhydantoïnsäure, $C_6H_5NH\text{---}CO\text{---}NH\text{---}CH\begin{cases}CH_3\\COOH\end{cases}$, erkennen.

Sie gab folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	57.69	57.62 pCt.
H	5.76	5.89 »

Die Ausbeute wird besser bei Anwendung der doppelten Menge Phenylcyanat. Die Säure ist nicht in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser, Alkalien, Alkohol und Aether löslich; sie schmilzt bei 170° unter Zersetzung. — Obgleich der Verlauf der Reaktion die Existenz ihres inneren Anhydrids, des Phenylmethylhydantoïns, wahrscheinlich macht, ist dasselbe aus der Säure durch blosses Erhitzen nicht zu erhalten; sie bleibt vielmehr selbst bei einer ihrem Schmelzpunkt naheliegenden Temperatur unverändert. Die ihr analoge Phenylmethylsulfhydantoïnsäure:

$$NHC_6H_5\text{---}CS\text{---}NH\text{---}CH\begin{cases}CH_3\\COOH\end{cases}$$

ist als solche gar nicht beständig [1]); sie existirt nur in ihren Salzen und condensirt sich aus diesen durch Mineralsäuren abgeschieden, sofort unter Wasserabspaltung.

Was nun die Einwirkung von Phenylcyanat auf Körper mit Amid- und Imidgruppe betrifft, so gewann ich aus Phenylhydrazin das

Diphenylsemicarbazid, $C_6H_5NH\text{---}CO\text{---}NH\,.\,NHC_6H_5$.

Phenylcyanat und Phenylhydrazin zusammengegossen, erstarren unter heftiger Wärmeentwicklung zu einem festen Körper, welcher aus

[1]) Ossian Aschan, diese Berichte XVII, 420.

verdünntem Alkohol in langen, sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirt.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
C	68.72	68.82	68.59 pCt.
H	5.72	5.89	5.87 »

Dieses Diphenylsemicarbazid ist schwer löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Aether. Es zerfällt beim Erhitzen in Phenylcyanat und Phenylhydrazin. Sein Schmelzpunkt liegt bei 170°.

Mit Naphtylhydrazinen entstehen ähnliche Verbindungen, welche ich später beschreiben werde.

Meine Absicht ist es ferner, die Einwirkung des Phenylcyanats auf die Amide mehrwerthiger Säuren wie Asparagin, Asparaginsäure, Oxamid, auf Diamine, Carbamid, Sulfocarbamid, Thialdin, Isatin und Aldehydammoniak zu studiren.

Ueber die Resultate gedenke ich später Mittheilungen zu machen.

---

619. O. Lehmann: Erwiderung auf die Mittheilungen des Herrn G. Brügelmann.[1])

(Eingegangen am 13. December.)

Herr G. Brügelmann hat ein »neues Fundamentalgesetz der gemischten Krystallisation« aufgestellt, welches er in folgender Weise begründet:

I. Aprioristischer Beweis.

Wenn zwei gemischte Schmelzflüsse »gleichzeitig« erstarren, so müssen sie »(chemisch) homogene Mischkrystalle« bilden, denn die Moleküle haben nicht Zeit ihren Ort zu wechseln.

II. Experimenteller Beweis.

Die Schmelzflüsse von KCl und $PbCl_2$ u. s. w. bilden »(chemisch) homogene Mischkrystalle«, denn:

I. das specifische Gewicht der erstarrten Mischung ist erniedrigt,

II. der Schmelzpunkt der erstarrten Mischung ist erniedrigt.

[1]) Diese Berichte XV, 2359.

Hiergegen erlaube ich mir folgendes zu erwidern:

1. Der aprioristische Beweis würde mir dann ein Beweis für das fragliche Gesetz sein, wenn der Nachweis geführt wäre, dass gemischte Schmelzflüsse »gleichzeitig« erstarren und dann wäre er überflüssig. Er ist ein sog. Zirkelschluss.

2. Die Erniedrigung des specifischen Gewichts erklärt sich wohl in den meisten Fällen durch die vermehrte Zahl von Hohlräumen in der Masse, die dadurch bedingt sind, dass sich zuerst ein Filz von kleinen Kryställchen der einen Substanz bildet, in dessen Poren die übrige gemischte Masse zunächst noch flüssig bleibt. Erstarrt sie dann ebenfalls, so entstehen in Folge der Contraktion kleine Hohlräume.

Bei Erstarrung eines reinen Schmelzflusses entstehen nicht viele kleine Hohlräume, sondern im Wesentlichen ein einziger grosser in der Mitte der Masse, welche zuletzt erstarrt.

3. Die Erniedrigung des Schmelzpunktes findet schon statt bei einfacher Berührung zweier verschiedenartigen festen Körper, deren Schmelzflüsse mischbar sind, beweist also nichts für die Homogenität der Masse. Ausserdem bilden sich in einigen Fällen neue chemische Verbindungen (Doppelsalze?). Ich beobachtete solche bei AgJ und KJ, $AgNO_3$ und KNO_3 (in Lösung), KNO_3 und KCl.

4. Die mikroskopische Beobachtung erstarrender Schmelzflüsse lehrt, dass das Erstarrungsprodukt in der Regel ein mechanisches Gemenge ist von um so gröberem Korn, je langsamer die Erstarrung erfolgt. Selbst isomorphe Substanzen geben nicht immer Mischkrystalle.

So giebt z. B. AgJ und AgCl ein mechanisches Gemenge, AgJ und AgBr in beschränktem Maasse Mischkrystalle [welche sich nicht mehr wie das reine AgJ (oder nur schwierig) in die hexagonale Modifikation umwandeln können], AgBr und AgCl bilden in vollem Maasse Mischkrystalle.

5. Die Priorität für das neue Fundamentalgesetz (das übrigens der Guthrie'schen Theorie des Kryohydrate und Salzlegirungen nahe verwandt ist) beanspruche ich um so weniger, als ich dasselbe überhaupt nicht anerkennen kann.

Der Hinweis auf meine früheren Arbeiten sollte nur darauf aufmerksam machen, dass ich, entgegen der Behauptung des Herrn Brügelmann, bei der »Krystallanalyse« die Bildung von Mischkrystallen wohl berücksichtigt hatte, und dieselben nicht als »chemisch«, sondern »physikalisch« homogen auffasse.

620. C. Schwarz: Ueber die Aufschliessung des römischen Alunits.

(Eingegangen am 15. December.)

Die vorliegenden Versuche, bei welchen der Alunit bei verschiedenen Temperaturen geröstet und das Röstprodukt mit Schwefelsäure von verschiedenem specifischen Gewicht ausgelaugt wurde, hatten den Zweck, die Höhe der Temperatur und die Concentration der Auslaugeflüssigkeit zu ermitteln, welche die grösste Menge an Thonerde und Kali in Lösung gehen liessen. Aehnliche Untersuchungen veröffentlichte P. Guyot[1]). Er suchte die Rösttemperatur für den Alunit zu finden, bei der einmal die durch Wasser auslaugbare Menge an Alaun die grösste war, und bei der zweitens die in dem Rückstand verbliebene Thonerde durch Säuren möglichst ausgezogen werden konnte.

Das bei dieser Arbeit zur Verfügung stehende Material hatte die Zusammensetzung: SiO_3 = 13.41; Al_2O_3 = 35.5; K_2O = 12.5; SO_3 = 29.96; Fe_2O_3 = 0.05; H_2O = 8.49 pCt.

Die Temperaturen, bei denen der Alunit geröstet wurde, betrugen 200, 300, 400 und 500°. Die verschiedenen Schwefelsäuren hatten das specifische Gewicht I = 1.842 (66° B.); II = 1.711 (60° B.); III = 1.530 (50° B.); IV = 1.297 (33° B.).

In der nachfolgenden Tabelle sind in Procenten des Röstprodukts die jemaligen Mengen an Thonerde und Kali angegeben, welche bei der Behandlung mit Schwefelsäure in Lösung gingen:

Säure	I.	II.	III.	IV.
Nach Röstung bei 200°:				
Al_2O_3	23.41	30.43	17.85	1.70
K_2O	8.99	12.28	7.75	5.89
Nach Röstung bei 300°:				
Al_2O_3	26.31	27.74	11.56	15.41
K_2O	10.85	11.17	7.07	7.85
Nach Röstung bei 400°:				
Al_2O_3	25.49	26.40	30.00	21.38
K_2O	7.24	9.93	8.57	4.84
Nach Röstung bei 500°:				
Al_2O_3	31.44	28.83	35.45	35.15
K_2O	12.34	10.61	12.46	12.39

[1]) Compt. rend. Bd. 95, 1001.

Nach diesen Zahlen ist also der höchsten Rösttemperatur von 500° der Vorzug zu geben, während dann Säure III und IV zum Auslaugen am vortheilhaftesten sind, weil dabei alle Thonerde und alles Kali in Lösung gehen. Von einer Fortsetzung der Versuche bei einer höheren Temperatur wurde abgesehen, da für die Praxis ein günstigeres Resultat wohl kaum zu erzielen ist, zumal durch starkes Glühen ein sogenanntes Todtbrennen stattfindet, d. h. die Aufschliessbarkeit wieder abnimmt.

Giessen, Chem. Univ.-Lab. d. Prof. Naumann, 9. Dec. 1884.

---

621. Karl Reuss: Ueber die Dichten der Lösungen von reinem und von käuflichem Aluminiumsulfat sowie über die Löslichkeitsgrenze von Alaun in Aluminiumsulfatlösung.

(Eingegangen am 15. December.)

Die Veranlassung zu vorliegender Arbeit liegt in dem vollständigen Umschwung, welchen die Alaunfabrikation im Laufe der letzten Jahre erfahren hat, sowohl durch einen theilweisen Wechsel des Rohmaterials als auch durch eine Aenderung der Fabrikationsweise.

Als Rohmaterial wurde früher ausschliesslich nur römischer Alunit und Alaunschiefer verwandt. Beide wurden einem Röstprocess unterworfen und man erhielt nach dem Auslaugen durch Wasser bei ersterem Material, das ja die wesentlichen Bestandtheile des Kaliumalauns enthält, direkt eine fast reine Alaunlösung, während man im anderen Falle aus Alaunschiefer, einem mit Bitumen und Schwefelkies gemengten Thon, Aluminiumsulfatlösung und Eisensulfatlösung (entstanden durch Oxydation des Schwefelkieses) erhielt. Aus diesem Gemenge wurde erst auf Zusatz von Kaliumsulfat Alaun abgeschieden. Eine aräometrische Bestimmung des Aluminiumsulfatgehaltes ist wegen des ziemlich beträchtlichen Eisensulfatgehaltes zwecklos. Es reichte desshalb auch die bisher allein existirende, von Poggiale aufgestellte Tabelle über Löslichkeit von Kaliumalaun in Wasser, (s. Hofmann, Sammlung chemischer Tabellen), für die ganze Alaunfabrikation vollständig aus.

Jetzt dagegen wird die grösste Menge von Alaun und Aluminiumsulfat durch Aufschliessen von Bauxit und Alunit mittelst Schwefelsäure gewonnen. Man erhält im ersteren Falle eine fast reine, nur mit wenig Eisensulfat verunreinigte Aluminiumsulfatlösung, im zweiten Falle eine concentrirte Alaunlösung neben überschüssigem Aluminiumsulfat, wobei nach Auskrystallisiren des Alauns eine ebenfalls fast reine Thonerdesulfatlösung übrig bleibt.

Für den Fabrikanten ist es nun von Interesse bei dieser umgeänderten Fabrikationsweise ein rasches und annähernd sicheres Mittel zu haben, um den Gehalt nicht allzuverunreinigter Aluminiumsulfatlösungen jederzeit und zwar ohne umständliche Analyse ermitteln zu können. Dies gab die Veranlassung zur Aufstellung der unten folgenden Tabellen I und II.

Ferner aber ist es für den Fabrikanten wichtig zu wissen, bei welcher Concentration eben die Ausscheidung von Alaun aus Aluminiumsulfatlösungen beginnt und bis zu welcher Grenze diese Ausscheidung sich steigern lässt, damit er einerseits Brennmaterial sparen und andererseits jeden Verlust an dem theueren Kaliumsulfat, das in den Mutterlaugen zurückbleiben könnte, vermeiden kann. Dies gab die Veranlassung zum zweiten Theil vorliegender Arbeit.

I. Dichten der Lösungen von reinem und von käuflichem Aluminiumsulfat.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts wurde mittelst eines Flaschenpyknometers ausgeführt, dessen mit einem eingeschliffenen Stöpsel versehener Hals an einer verengten Stelle eine durch Einritzen hergestellte Marke trug. Eine solche Vorrichtung hat vor dem sogenannten Stöpselpyknometer den Vorzug, dass nach der Füllung bis zur Marke bei der Versuchstemperatur keine Gewichtsänderung bei nachher sich ändernder Temperatur zu befürchten ist, während bei den Pyknometern mit durchbohrtem Stöpsel sowohl leicht ein Austreten der Flüssigkeit stattfindet, wenn die Temperatur über diejenige des Bades steigt, als auch ein Verdunsten von Flüssigkeit nicht ausgeschlossen ist.

Die Füllung des Pyknometers geschah mittelst einer Quetschhahnbürette, deren Ausflussrohr zu einer feinen Spitze ausgezogen war, welche fast bis auf den Boden des Pyknometers reichte. Es wurde hierdurch die Bildung von Luftblasen und deren lästige Entfernung vermieden. Um ein rascheres Ausfliessen zu bewirken, das namentlich bei den höherprocentigen Lösungen wünschenswerth war, wurde oben in die Bürette ein Kork mit gebogenem Glasrohr eingesetzt und durch Einblasen der Ausfluss bedeutend beschleunigt.

Das bis über die Marke gefüllte Pyknometer wurde bis zu dieser in ein Wasserbad gesenkt, dessen Temperatur um einige Grade niedriger war als diejenige, bei welcher die Dichtebestimmung vorgenommen werden sollte. Nun wurde allmählich das Wasser bis zur Versuchstemperatur erwärmt und auf derselben etwa fünf Minuten constant erhalten. Dann wurde durch einen Streifen Fliesspapier die noch überstehende Flüssigkeit bis zur Marke entfernt und das Pyknometer verschlossen, mit Fliesspapier gut abgetrocknet und gewogen.

Die Entleerung des Pyknometers wurde bewerkstelligt durch Einblasen in ein dünn ausgezogenes und heberförmig gebogenes Glasrohr, welches durch den verengten Hals des Pyknometers eingeführt worden war. Das Reinigen und Trocknen geschah durch aufeinander folgendes Ausspülen mit Wasser, Alkohol und Aether und Aussaugen des zurückgebliebenen Aetherdampfes.

Mit jeder Lösung wurden vier Bestimmungen ausgeführt und aus diesen das Mittel genommen. Die Versuchstemperaturen waren 15°, 25°, 35°, 45°. Die Werthe der nachstehenden Tabellen sind auf Wasser von 4° als Einheit bezogen. Das angewandte, chemisch reine Aluminiumsulfat enthielt 40.27 pCt. Wasser.

Tabelle I.

Procentgehalt p an wasserfreiem Aluminiumsulfat und Dichte d der Lösungen von reinem Aluminiumsulfat.

p	d bei 15°
1	1.017
2	1.027
3	1.037
4	1.047
5	1.0569
6	1.0670
7	1.0768
8	1.0870
9	1.0968
10	1.1071
11	1.1171
12	1.1270
13	1.1369
14	1.1467
15	1.1574
16	1.1668
17	1.1770
18	1.1876
19	1.1971
20	1.2074
21	1.2168
22	1.2274
23	1.2375
24	1.2473
25	1.2572

p	d bei 25°
5	1.0503
10	1.1022
15	1.1522
20	1.2004
25	1.2483

p	d bei 35°
5	1.045
10	1.096
15	1.146
20	1.192
25	1.2407

p	d bei 45°
5	1.0356
10	1.085
15	1.1346
20	1.1801
25	1.2295

Die Dichte steigt sehr regelmässig mit dem Procentgehalt und lässt sich für 15° durch die allgemeine Formel ausdrücken:

$$d = 1.007 + 0.01\,p.$$

Tabelle II.

Procentgehalt p und Dichte d der Lösungen von käuflichem Aluminiumsulfat von der Zusammensetzung Al_2O_3 = 13.52 pCt.; SO_3 = 31.58 pCt.; Fe = 0.33 pCt.; K_2O = 0.93 pCt.; H_2O = 52.27 pCt.

p	d bei 15°
1	1.0069
2	1.0141
3	1.0221
4	1.0299
5	1.0377
6	1.0416
7	1.0481
8	1.0592
9	1.0650
10	1.0730
11	1.0794
12	1.0860
13	1.0960
14	1.1059
15	1.1097
16	1.1169
17	1.1199
18	1.1269
19	1.1339
20	1.1440
21	1.1488
22	1.1589
23	1.1628
24	1.1689
25	1.1798

p	d bei 25°
5	1.033
10	1.0689
15	1.1034
20	1.1381
25	1.1743

p	d bei 35°
5	1.0270
10	1.0627
15	1.0974
20	1.1313
25	1.1660

p	d bei 45°
5	1.0179
10	1.0534
15	1.0871
20	1.1215
25	1.1563

2. Löslichkeitsgrenze von Alaun in Aluminiumsulfatlösung.

Zur Bestimmung der Löslichkeit von Kaliumalaun in Aluminiumsulfatlösungen wurden in die 25- bis 1 procentigen Lösungen von chemisch reinem, wasserfreien Aluminiumsulfat in einer ersten Versuchsreihe je 4 pCt., in einer zweiten je 3 pCt. und in einer dritten je 2 pCt. Kaliumsulfat eingetragen, welches durch Glühen von saurem schwefelsaurem Kalium erhalten worden war; dann wurde auf etwa 80° erwärmt und erkalten gelassen. In allen Fällen schied sich Alaun aus in grösserer oder geringerer Menge. In gleicher Weise wurde 1 pCt. Kaliumsulfat in die verschiedenprocentigen Lösungen von Aluminiumsulfat eingeführt. Hiernach fand beim Erkalten Alaunausscheidung statt bis herab zur sechsprocentigen Aluminiumsulfatlösung. Während nämlich die siebenprocentige Lösung noch eine ganz geringe Ausscheidung von Alaun bei 15° zeigte, blieb die sechsprocentige Lösung völlig klar.

Die Grenze der Löslichkeit liegt also zwischen der sechs- und der siebenprocentigen Aluminiumsulfatlösung bei einem Gehalt von 1 pCt. Kaliumsulfat. Die Dichte der sechsprocentigen Aluminiumsulfatlösung bei einem Gehalt von 1 pCt. Kaliumsulfat betrug 1.083 und diejenige der fünfprocentigen mit ebenfalls 1 pCt. Kaliumsulfat 1.063.

Hiernach hat das Einbringen von 1 pCt. Kaliumsulfat in eine geringere als siebenprocentige Aluminiumsulfatlösung einen Verlust für den Fabrikanten zur Folge, da von diesem Gehalt abwärts keine Alaunausscheidung mehr stattfindet. Diese könnte nur dadurch herbeigeführt werden, dass durch Aufwand von Brennmaterial die Aluminiumsulfatlösung eingedampft, d. h. der Procentgehalt derselben erhöht würde. Will daher der Fabrikant einen möglichst geringen Verbrauch an Kaliumsulfat erzielen, so muss er mit stärkeren als siebenprocentigen Aluminiumsulfatlösungen arbeiten.

Giessen, chem. Universitätslaboratorium des Prof. Naumann, 4. December 1884.

---

622. J. Lang: Ueber Bauxit von Langsdorf.

(Eingegangen am 15. December.)

In der Umgebung von Lich in Oberhessen findet sich ein Bauxit, der auf den Feldern gesammelt und zur Alaunfabrikation benutzt wird. Das Mineral liegt in einem durch Eisenoxyd mehr oder weniger roth gefärbten Thon eingebettet, der das Verwitterungsprodukt eines darunter anstehenden Basaltes ist. Dieser Bauxit, in abgerundeten Stücken von Nuss- bis Kopfgrösse auftretend, zeigt sowohl in Bezug auf specifisches Gewicht und Farbe, als auch auf seine chemische Zu-

sammensetzung die grössten Verschiedenheiten. Leicht und porös bis blasig, besitzt die Mehrzahl der Stücke eine gelb- bis fleischrothe Farbe, während die bei Langsdorf vorkommenden Exemplare oft tiefbraunroth gefärbt sind, übereinstimmend mit der Farbe des dortigen Bodens.

Die petrographische Untersuchung des Minerals musste, da die leichte Zerreiblichkeit und Porosität die Anfertigung eines Dünnschliffs nicht zuliess, auf das Pulver beschränkt werden. Dasselbe liess unter dem Mikroskope folgende Bestandtheile erkennen:

1) hellgefärbte bis farblose Körner oder scharfkantige aber von unregelmässigen Linien begrenzte Bruchstücke, die unter gekreuzten Nikols vollständig dunkel bleiben, also amorph sind: wahrscheinlich Aluminiumhydroxyd;

2) kleine, farblose Kryställchen mit scharfen Umrissen, die beim Drehen unter gekreuzten Nikols hell und dunkel werden, dabei lebhafte Interferenzfarben zeigen: Silikate und Kieselsäure. Bei manchen Bauxiten sind sämmtliche Porenwände überzogen von farblosen Kryställchen, die zuweilen schon bei schwacher Vergrösserung die Formen der Kieselsäure recht deutlich erkennen lassen;

3) rothe und gelbrothe Körner und Blättchen. Letztere zeigen öfters gerade Umrisse, die sich meist unter 120° schneiden, sind anisotrop und erinnern lebhaft an das mikroskopische Verhalten des Eisenrahms: Eisenoxyd;

4) sehr vereinzelte braunrothe Kryställchen von Augit, die sich durch ihr optisches Verhalten wohl charakterisiren;

5) schwarze, absolut undurchsichtige und das Licht bläulich reflectirende Körner und deutlich erkennbare Kryställchen, welche die Formen des Oktaeders und der bekannten plattgedrückten Zwillinge zeigen: Magneteisen.

Zur Feststellung der chemischen Bestandtheile wurden die beiden physikalisch etwas verschiedenen Abarten des bei Langsdorf aufgefundenen Minerals getrennt analysirt.

Der Bauxit wird in fein gepulvertem Zustande durch längere Behandlung mit heisser, rauchender Salzsäure mit Hinterlassung der in ihm auskrystallisirten Kieselsäure vollkommen gelöst. Nach dem Weg der Silikatanalyse wurde dann die gelöste Kieselsäure abgeschieden und die übrigen Bestandtheile nach den gewöhnlichen Methoden bestimmt. Es ergab sich folgende Zusammensetzung:

	Braunrothes Mineral	Hellrothes Mineral
SiO_2	5.14	10.27
Al_2O_3	50.85	49.02
Fe_2O_3	14.36	12.90
Fe_2O_2	0.35	nicht bestimmt
CaO	0.41	0.62
MgO	0.11	Spur
K_2O	0.09	0.11
Na_2O	0.17	0.20
H_2O (beim Glühen)	27.03	25.88
H_2O (bei 100°)	1.35	0.93
CO_2	Spur	0.26
P_2O_5	0.48	0.38
	100.34	100.57

Betrachtet man die chemische Zusammensetzung des Bauxits und zieht dabei das petrographische Verhalten in Betracht, so dürfte es wohl keinem Zweifel unterliegen, dass derselbe ein, wenn auch wunderbares, Zersetzungsprodukt des Basaltes ist. Durch Verwittern des Plagioklases, Augits und Olivins ist fast alle Kieselsäure, ebenso der grösste Theil des Calciums und Magnesiums, weggeführt, das Eisen oxydirt worden, während Aluminiumhydroxyd, wie aus der Löslichkeit des Bauxits in Salzsäure hervorgeht, sich gebildet hat. Die geringen Mengen des noch vorhandenen Calciums und Magnesiums mögen von später auskrystallisirten Silikaten und den wenigen noch unzersetzten Augiten herrühren. Der Rest der vorgefundenen Kieselsäure ist als Quarz in den Poren auskrystallisirt, und die zahlreichen Krystalle von Magneteisen dürften, bei der Art seiner Lagerstätte, die Abstammung des Bauxit aus dem Basalt ausser Zweifel stellen.

Giessen, Chem. Univ.-Lab. des Prof. Naumann, 1. Dec. 1884.

---

623. C. Pistor: Ueber die Mineralquelle »Römerbrunnen« bei Echzell in der Wetterau.

(Eingegangen am 15. December.)

Die Römerquelle entspringt am Westabhange des Vogelsgebirges etwa 129 m über dem Spiegel der Nordsee. In einer Entfernung von beiläufig 200 m von den Schwalheimer Höfen, nahe dem linken Horloff-Ufer tritt sie zu Tage aus einer 1.6 m starken Torfschicht, unter welcher sich jüngere Diluvialschichten befinden. Sie durchdringt eine 13 m starke Ablagerung von Basalttuff, sowie Phonolith und basalti-

sches Trümmergestein führende Tuffe. Diesen Schichtungen folgen bis dahin noch nicht durchdrungene, sedimentäre Ablagerungen von Blättersandstein, innerhalb deren anscheinend das der Quelle entströmende Wasser zugeführt wird. Der Quellschacht ist bis zu einer Tiefe von 22.6 m in diesen Sandstein abgeteuft und in den ihn überlagernden thonigen und basaltischen Schichten durch eine Sandsteinummauerung vor etwa eindringendem Tage- und Grundwasser geschützt. Innerhalb der jüngsten dieser Schichtungen, welche für Wasser am durchlässigsten sind, ist diese Sandsteinummauerung überdies noch durch festgestampften Thon mantelartig umgeben. Die Mündung des Quellschachtes ist mit einer Holzfassung versehen, über welche das aufsteigende Wasser in eine kreisförmige, cementirte Rinne gelangt, in welcher Quellabsätze gesammelt werden können. Von hier aus gelangt das Wasser durch ein hölzernes Ueberlaufrohr nach den Sammelbassins. Die Quellmündung kann durch eine kupferne Glocke überdeckt werden, die es ermöglicht, das der Quelle reichlich entströmende kohlensaure Gas aufzusammeln. Die Temperatur des Wassers beträgt nach Messungen mit einem Geissler'schen Normalthermometer 12.3° C.

Der Römerbrunnen gehört zu den sogenannten Säuerlingen, wie die analytische Untersuchung des Wassers darthut.

In 1000 Theilen Wasser fanden sich:

Chlor	1.1573
Schwefelsäure	0.0734
Kieselsäure	0.0900
Kohlensäure, frei und halbgebunden	3.5600
Salpetersäure	Spur
Salpetrige Säure	Spur
Eisen	0.0153
Thonerde und Eisenoxyd	0.0650
Calciumoxyd	0.6441
Magnesiumoxyd	0.2943
Natriumoxyd	0.5983
Kaliumoxyd	0.0404
Ammoniak	Spur
Organische Substanz	0.0230.

Aus diesen Ergebnissen berechnet sich unter Zuhülfenahme einer weiteren Reihe üblicher Controlbestimmungen folgende Zusammensetzung für das Wasser des Römerbrunnens:

Stoff	Formel	In 1000 Theilen
Kieselsäure	SiO_2	0.0900
Kohlensäure frei	CO_2	2.7910
Salpetersäure	HNO_3	Spur
Salpetrige Säure	HNO_2	
Thonerde	Al_2O_3	0.0450
Eisencarbonat	$Fe_2(CO_3)_2$	0.0205
Magnesiumcarbonat	$MgCO_3$	0.5611
Calciumcarbonat	$CaCO_3$	1.0590
Calciumsulfat	$CaSO_4$	0.1240
Natriumchlorid	$NaCl$	1.6275
Kaliumchlorid	KCl	0.0642
Magnesiumchlorid	$MgCl_2$	0.1780
Organische Substanz		0.0230
Ammoniak	NH_3	Spur

Giessen, Chem. Universitäts-Laborator. des Prof. Naumann, 5. December 1884.

---

624. K. Wehsarg: Versuche zur Darstellung von Jodpentoxyd aus den Elementen.

(Eingegangen am 15. December.)

Die Bildungswärme des Jodpentoxydes ist positiv, und zwar beträgt dieselbe nach Thomsen[1]) $(J_2, O_5) = +44860$ Cal. Es dürfte deshalb eine direkte Verbindung von Jod und Sauerstoff zu Jodpentoxyd erwartet werden. Indess sind bezügliche Versuche Berthelot's[2]) zur Vereinigung gescheitert, daher wurde in nachstehend beschriebenen Versuchen mit Zuhilfenahme von Platinasbest und Platinschwamm eine direkte Darstellung von Jodpentoxyd erstrebt.

In einer ersten Versuchsreihe wurde mit Joddampf beladener Sauerstoff durch eine 1.5 cm weite Glasröhre geleitet, in der sich ein 7 bis 8 cm langer Pfropf von Platinasbest befand. Das Ende der Röhre tauchte einige Millimeter tief in vorgelegtes Wasser zur Verdichtung des mit Sauerstoff fortgerissenen Joddampfes. Die Röhre

---

[1]) Diese Berichte VI, 432.

[2]) Diese Berichte X, 89, und Compt. rend. 84, 1408.

selbst wurde im Luftbade auf eine constante Temperatur von 200° erwärmt. Nach zweistündiger Dauer des Versuchs wurde die Röhre, sowie der Platinasbest mit Wasser ausgespült. In diesem sowohl wie in dem der Vorlage konnte keine bemerkenswerthe Säuremenge nachgewiesen werden. Eine Bildung von Jodpentoxyd hatte demnach nicht stattgefunden. Wurde der Platinasbest auf auf 250°, 290° und zuletzt bis zur dunklen Rothgluth erhitzt, so war eine Bildung von Jodpentoxyd ebenfalls nicht nachweisbar.

Ein anderer Versuch mittelst des Hofmann'schen Dampfdichtebestimmungsapparats unter Zuhilfenahme von 4 Platinschwammperlen bei einer durch Anilindampf hergestellten Temperatur von 192° blieb ebenso erfolglos.

In einer weiteren Reihe von Versuchen wurden Jod und Sauerstoff mit 6 Perlen von Platinschwamm im zugeschmolzenen Rohr 6 Stunden lang auf Temperaturen von 200°, 250° und 300° erhitzt. Jodpentoxyd wurde hierbei nicht gebildet.

Als Resultat dieser Versuche ergiebt sich, dass trotz der positiven Bildungswärme des Jodpentoxyds Jod und Sauerstoff in Gegenwart von Platinasbest oder Platinschwamm bei Temperaturen von 200° bis zur dunklen Rothgluth sich nicht vereinigen. Da die Zersetzungstemperatur des Jodpentoxyds bei 300°, die der niederen Jodsauerstoffverbindungen noch bei niedrigeren Temperaturen liegt, so ist eine direkte Vereinigung beider Elemente bei höheren Temperaturen sehr unwahrscheinlich.

Giessen, Chem. Univ.-Lab. des Prof. Naumann, 9. Dec. 1884.

---

625. Otto Frhr. v. d. Pfordten: Desarsenirung des Schwefelwasserstoffgases.

[Aus dem chem. Laborat. der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 15. December.)

Auf die Nothwendigkeit, bei gerichtlich chemischen Untersuchungen das Schwefelwasserstoffgas frei von Arsenwasserstoff zu verwenden, hat namentlich R. Otto[1]) mit Nachdruck hingewiesen. Neuerdings hat der Giftmordprocess Speichert[2]) die Aufmerksamkeit weiterer Kreise auf diesen Gegenstand gelenkt.

---

[1]) Diese Berichte XII, 215 und »Ausmittelung der Gifte« 6. Aufl., S. 157.
[2]) Chemiker-Zeitung 8, 631, 709, 751.

Man konnte bisher nur dadurch zum Ziele gelangen, dass man den Schwefelwasserstoff aus absolut arsenfreien Materialien entwickelte; während ein Mittel nicht bekannt war, arsenhaltigen Schwefelwasserstoff davon zu befreien. Als arsenfreie Materialien wurden empfohlen: Schwefelbaryum oder Schwefelcalcium[1]); diese beiden bieten den Vortheil, dass sich auch kein Wasserstoff entwickelt; Laugen von Baryum-, Calcium-[2]), neuerdings von Magnesiumsulfhydrat[3]); dann künstliches, reines Schwefeleisen[4]), Bacillen von Schwefelzink[5]) und Anderes. Alle diese Materialien sind nicht so bequem und so leicht zugänglich, als das gewöhnlich zur Entwickelung verwendete Schwefeleisen, das jedoch wohl kaum in absolut arsenfreiem Zustand im Handel zu erhalten ist. Auch arsenfreie Salzsäure ist nicht ganz leicht zu erhalten. Es erscheint daher wünschenswerth, ein Mittel zu kennen, sich aus unreinen Materialien in allen Fällen absolut arsenfreien Schwefelwasserstoff verschaffen zu können. Ein solches bietet nun das Schwefelkalium[6]). Leitet man Schwefelwasserstoff über erhitztes Schwefelkalium, so wird der beigemengte Arsenwasserstoff

---

[1]) Otto, loc. cit. und Mohr, ebendaselbst.

[2]) Kosmann, Chemiker-Zeitung 8, 138.

[3]) Divers und Shimidzu, Chemiker-Zeitung 8, 1652.

[4]) Dragendorff, in Otto's Lehrbuch.

[5]) Hager bei Otto, Chemiker-Zeitung 8, 709.

[6]) Bei Beginn dieser Untersuchungen konnte man auf verschiedenen Wegen das Ziel der Desarsenirung anstreben. Hier war die Aufgabe gestellt, wenig eines beständigeren von viel eines unbeständigeren Gases zu trennen; von vornherein waren daher zwei Wege ausgeschlossen: Zerstörung des Arsenwasserstoffs durch Oxydation oder durch Hitze allein. Auf letzteren Punkt komme ich sogleich oben noch zu sprechen. Dagegen wurden zahlreiche Versuche auf nassem Wege angestellt, um die Desarsenirung mittelst Metallsalzlösungen zu erreichen, welche durch Schwefelwasserstoff nicht verändert werden, dagegen möglicherweise durch Arsenwasserstoff gefällt werden konnten. So wurden geprüft:

1) Lösungen von Sulfiden: Silbersulfid in Cyankalium gelöst; Molybdän- und Zinnsulfid in Schwefelkalium.
2) Nickelsalze: Chlorid, -nitrat, -sulfat, -acetat und -citrat, mit freier Essig- oder Citronensäure versetzt.
3) Stark saure Lösungen: Wismutchlorid und Nitrat mit starker Salzsäure; Kupferchlorid und -sulfat ebenso. In letzterem Falle beobachtete ich eine Abscheidung von Schwefel unter Entfärbung der Flüssigkeit; vielleicht findet hier eine Reduktion zu Oxydulsalz statt, welche der Grund wäre, warum Arsenwasserstoff auch hier nicht fixirt wird, während er sonst Kupferoxydsalze fällt.

Alle diese Versuche ergaben negative Resultate; zwar soll damit nicht gesagt sein, dass Arsenwasserstoff auf die Lösungen ohne Einwirkung ist; aber er wird durch keine derselben vollkommen zurückgehalten.

völlig zurückgehalten. Als Kaliumpolysulfidpräparat verwendete ich das gewöhnliche Kalium sulfuratum des Handels, die officinelle Schwefelleber der Pharmacop. Germ.

Erhitzung des Schwefelkaliums.

Drei Punkte kommen in Betracht, wenn man arsenhaltigen Schwefelwasserstoff erhitzt: Die Zersetzung des Schwefelwasserstoffs in Schwefel und Wasserstoff; die analoge des Arsenwasserstoffs in Arsen und Wasserstoff; endlich die Umsetzung der beiden Gase zu Schwefelarsen und freiem Wasserstoff. Nach J. Myers[1]) liegt die Zersetzungstemperatur des Schwefelwasserstoffs zwischen 350 und 400°; die des Arsenwasserstoffs aber viel höher. Letzteres zeigt sich hier, wie bei den meisten Reaktionen, als das beständigere von beiden Gasen; deshalb kann man durch einfaches Erhitzen ein arsenhaltiges Schwefelwasserstoffgas nicht desarseniren. Die Umsetzung der beiden Gase erfolgt dagegen schon bei 350°—360°. Dieselbe kann jedoch keine quantitative sein, da ebenfalls nach Myers andererseits Schwefelarsen durch Wasserstoff reducirt wird, was von Otto[2]) und Nilsson[3]) bestätigt wurde. Da aber der gewöhnliche Schwefelwasserstoff stets freien Wasserstoff beigemengt enthält und es sich um die Desarsenirung eines solchen hier handelt, so sind die Bedingungen zu dieser Nebenreaktion stets vorhanden und die Umsetzung von Schwefelwasserstoff und Arsenwasserstoff durch Erhitzung auf 350 bis 360° wird daher eine partielle bleiben. Dass dies in der That der Fall ist, habe ich durch besondere Versuche constatirt.

Erhitzt man eine Röhre, welche aus rohen Materialien dargestelltes Schwefelwasserstoffgas passiren muss, auf nur 350—360°, so sind die Zersetzungen des Schwefel- und Arsenwasserstoffgases ausgeschlossen und es kann nur mehr die Umsetzung stattfinden. Trotzdem wurde in dem Gase auf später zu besprechende Weise noch Arsen nachgewiesen; auch wenn bei langsamem Strome die circa 30 cm lange Glasröhre mit gepulverter Holzkohle gefüllt war, die eine grössere erhitzte Oberfläche darbieten und durch ihre Porosität die Gase in innigere Berührung bringen konnte. Demnach ist diese Reaktion bei der genannten Temperatur eine nur partielle[4]). Erhitzt man dagegen Schwefelkalium auf dieselbe Temperatur und lässt den Schwefelwasser-

---

[1]) Ann. chem. pharm. 159, 124.

[2]) loc. cit.

[3]) Journ. für prakt. Chemie [2] 12, 309.

[4]) Nur wenn durch eine Undichtigkeit des Apparates Luft mit in das Gas eintrat, wurde mehrere Male nach dem Passiren der Röhre mit Kohle kein Arsen mehr gefunden. Sobald aber die ganze Vorrichtung luftdicht schloss, war die Desarsenirung eine unvollständige. Im Hinblick hierauf und

stoffstrom hindurchstreichen, so ist die Desarsenirung eine vollständige. Es ergiebt sich nun aus dem Vorhergehenden, dass diese Wirkung lediglich dem Einfluss des Schwefelkaliums auf den Arsenwasserstoff zuzuschreiben ist, und durch keine der drei oben erwähnten möglichen anderen Reaktionen bedingt sein kann.

Das Erhitzen auf eine Temperatur von 350—360° geschieht zweckmässig in einem einfachen Luftbade von circa 30 cm Länge und circa 10 cm Höhe und Breite. Dasselbe ist aus Eisenblech vernietet und hat seitlich zwei Durchbohrungen, durch die eine schwer schmelzbare Glasröhre eben geschoben werden kann. Oben befindet sich eine kleine Oeffnung zur Aufnahme des Thermometers. Diese zu äusserst billigem Preise zu erhaltenden Kästen halten die Temperatur sehr constant. Die Röhre ist mit Stücken des käuflichen Schwefelkaliums gefüllt; dasselbe schmilzt bei dieser Temperatur zum Theil, aber die Stücke behalten ihre Consistenz, so dass eine Verstopfung der Röhre nicht zu befürchten ist. Beim Erhitzen des Präparates im Schwefelwasserstoffstrom entweicht zuerst wenig Wasser.

Es kommt nun bei der Anwendung dieses Mittels darauf an, ob eine geringe Vermehrung des Wasserstoffgehaltes des Schwefelwasserstoffs dem betreffenden Versuche schädlich ist oder nicht. Ist der Gehalt an Wasserstoff, was häufig der Fall ist, gleichgültig, so hat man nicht nöthig, mit Hülfe des Quecksilberthermometers die Temperatur genau unter 350° zu halten. Man regulirt alsdann die Erhitzung des Luftbades ungefähr mit dem Thermometer, kann dieses aber dann entfernen und eventuell mit einem kleinen Blei enthaltenden Röhrchen erkennen, ob die Temperatur noch ungefähr die richtige ist. Verschiedene Versuche, für diese Fälle die Art der Erhitzung noch mehr zu vereinfachen, gelangen nicht, sondern das Luftbad bleibt immer die zweckmässigste Vorrichtung. Nur bei Ausführung zahlreicher Versuche kann es sich verlohnen, die Erhitzung der Röhre in einem Bleibad vorzunehmen.

Will man also mit diesem Mittel Schwefelwasserstoffgas desarseniren, so lässt man es nach dem Passiren eines Trocknungsmittels in die auf circa 350° erhitzte Röhre mit Schwefelkalium eintreten, nach welcher man noch eine Waschflasche mit Natriumcarbonatlösung einschaltet; nunmehr ist das arsenfreie Gas zu den gewünschten Reaktionen geeignet.

---

auf die Controverse Lenz-Otto (in diesen Berichten), bei welcher schliesslich der Luftgehalt des Schwefelwasserstoffs als die Ursache der scheinbaren Desarsenirung erkannt wurde, mache ich ausdrücklich darauf aufmerksam, dass ich bei meinen Versuchen das Gas stets aus einem Kipp'schen Apparat entwickelte und auf absolut luftdichten Schluss der ganzen Vorrichtung die grösste Sorgfalt verwendete.

Beweis der Wirkung.

Die Prüfung des Schwefelwasserstoffgases auf Arsen geschah auf dieselbe Weise, wie bei R. Otto's Versuchen[1]); der Schwefelwasserstoff wurde durch concentrirte Natronlauge absorbirt und etwaiger Arsenwasserstoff dann durch verdünnte Salpetersäure zersetzt, deren Abdampfungsrückstand im Marsh'schen Apparat geprüft wurde. Um nun die desarsenirende Wirkung des Schwefelkaliums zu studiren, wurden mit Schwefelwasserstoff, der verschiedene Mengen Arsenwasserstoff beigemengt enthielt, jedesmal folgende Versuchsreihen angestellt:

1) Prüfung der Reagentien. Der Rückstand der eingedampften Salpetersäure gab im Marsh'schen Apparat mit Schwefelsäure und reinem arsenfreien Zink keinen Arsenspiegel.

2) Das Schwefelwasserstoffgas passirte den ganzen Apparat: eine Waschflasche, einen Chlorcalciumthurm, die nicht erhitzte Röhre mit Schwefelkalium und eine Waschflasche mit Natriumcarbonatlösung. Nach Verdrängung der Luft wurde in die nunmehr vorgelegte Natronlauge und Salpetersäure eine Stunde lang ein mässiger Strom eingeleitet; hier erhielt ich einen mehr oder minder starken Arsenspiegel.

3) Die Röhre wurde (nach Verdrängung der Luft) erhitzt, eine halbe Stunde auf der richtigen Temperatur erhalten und nun die Natronlauge und Salpetersäure vorgelegt; nach einstündigem Einleiten erhielt ich keinen Arsenspiegel mehr.

Zunächst wurde nun aus rohem käuflichen Schwefeleisen und roher Salzsäure des Handels Schwefelwasserstoff entwickelt; derselbe enthielt je nach den verschiedenen Präparaten wechselnde Mengen von Arsen; bei einstündigem Einleiten in die Salpetersäure resultirte meist ein Spiegel, der den in Otto's Lehrbuch für 1 mg As_2O_3 angegebenen an Stärke übertraf. Der Gasstrom wurde durch Anwendung des gleichen Apparates und derselben Stellung einer den Gasaustritt regulirenden Klemmschraube ungefähr bei allen Versuchen gleich erhalten. Auch ich habe, wie R. Otto,[2]) mehrmals beobachtet, dass die Menge des Arsenwasserstoffs, der diesem aus rohen Materialien entwickelten Schwefelwasserstoff beigemengt ist, gegen das Ende der Thätigkeit des Apparates stark abnimmt, so dass man bei Nichtberücksichtigung dieser Erscheinung sich Täuschungen bezüglich der Desarsenirung hingeben kann.

Weiterhin wurde arsenige Säure in steigenden Mengen in den Apparat eingeführt und zwar in wässriger Lösung der jedesmal glei-

---

[1]) Diese Berichte XVI, 2949. Die Salpetersäure hatte die Concentration 1.185 der Pharm. germ.; bei Otto steht wohl durch einen Druckfehler 1.85.

[2]) Diese Berichte XVI, 2950.

chen Menge (ca. 2 Liter) roher Salzsäure beigemischt. So erhielt ich bei Einführung von 1 g As_2O_3 einen äusserst starken Arsenspiegel ohne das Schwefelkalium, und konnte reichlich Flecken auf Porcellan erzeugen. In allen diesen Fällen aber wurde nach dem Erhitzen der Röhre mit Schwefelkalium auf 300—350° kein Arsenspiegel mehr erhalten. Man kann jedenfalls den Arsengehalt ohne Schaden noch weiter steigern, wenn man eine längere Schicht Schwefelkalium zur Desarsenirung verwendet; jedoch ist mit diesen Quantitäten längst diejenige Menge von Arsenwasserstoff überschritten, welche hier in Betracht kommt. Für Hinwegnahme der in den käuflichen Materialien befindlichen Mengen Arsen genügt sicher eine 30 cm lange Röhre vollkommen; und es wird ja Niemand in den Sinn kommen, sehr stark verunreinigte Materialien zu forensischen Untersuchungen anzuwenden. Doch kann man in allen Fällen mit der genügenden Menge Schwefelkalium eine absolute Desarsenirung des Schwefelwasserstoffgases erreichen.

Fragt man zum Schlusse nach der Reaktion bei diesem Desarsenirungsprocess, so erscheint es mir am wahrscheinlichsten, dass sich Schwefelkalium und Arsenwasserstoff zu Kaliumsulfarsenit umsetzen; etwa nach folgender Gleichung:

$$2AsH_3 + 3K_2S_3 = 2AsS_3K_3 + 3H_2S.$$

Denn das käufliche Kalium sulfuratum besteht, wenn nach der Vorschrift der pharm. germ. bereitet, wesentlich aus Dreifach-Schwefelkalium und unterschwefligsaurem Kalium. Da letzteres aber schon bei 220—225° in Kaliumsulfat und Pentasulfid zerfällt[1]), so kann nur das Sulfid das wirksame Agens sein. Die Reaktion wäre dann analog der Einwirkung von Arsenwasserstoff auf erhitztes trockenes Kaliumhydroxyd, bei welcher sich Kaliumarsenit bildet:

$$2AsH_3 + 6K_2OH = 2AsO_3K_3 + 12H.$$

Bei mehrstündigem Durchleiten von arsenreichem Schwefelwasserstoff über wenig Schwefelkalium konnte in demselben leicht Schwefelarsen nachgewiesen werden.

Der Unterschied dieser Reaktion von der oben besprochenen Umsetzung von Schwefel und Arsenwasserstoff zu Schwefelarsen würde demnach darin bestehen, dass hier das gebildete Schwefelarsen als Sulfosalz fixirt und dem Einfluss des beigemengten Wasserstoffs entzogen wird. Zwar ist das Kaliumsulfarsenit nach Untersuchungen von Nilsson[2]), entgegen früheren Angaben Rose's, durch Wasser-

---

[1]) Pape, Poggend. Ann. 122, 410.

[2]) loc. cit.

stoff reducirbar, während es durch Hitze allein nicht zersetzt zu werden scheint; allein den Angaben Nilsson's ist fast sicher zu entnehmen, dass diese Reduktion erst bei einer Temperatur stattfindet, die höher liegt als die von mir angewandte von 300—350°. Diese Beobachtung spricht demnach nicht gegen die Annahme der Bildung von Sulfosalz als Ursache der desarsenirenden Wirkung des Schwefelkaliums. Die genaue Untersuchung dieser Verhältnisse, auf die ich vielleicht später noch zurückkommen werde, erscheint im Hinblick auf die Gefährlichkeit des Operirens mit reinem Arsenwasserstoffgas nur lohnend im Zusammenhang mit einem eingehenden Studium des noch ungenügend erforschten allgemeinen Verhaltens dieses Gases.

---

626. A. Hantzsch: Ueber Spaltungsprodukte von Pyridinverbindungen.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 15. December.)

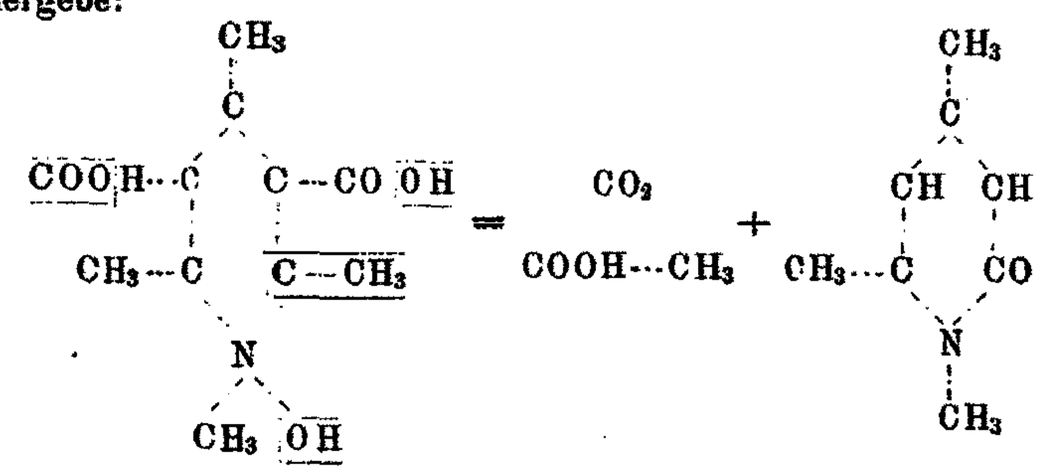
In einer ersten Mittheilung desselben Titels[1]) habe ich über eine eigenthümliche Spaltung des Collidindicarbonsäureäthers berichtet, welche sich unter Umständen an seinem Jodmethyladditionsprodukte: $C_5N \begin{cases} (CH_3)_3 \\ (CO_2C_2H_5)_2 \end{cases}, \begin{matrix} CH_3 \\ J \end{matrix}$ vollzieht. Letzteres wird nämlich durch Alkalien unter Verseifung der Carbäthoxyle und Ersatz des Jods durch Hydroxyl zunächst wohl in das »Methyldicarbocollidyliumhydrat« $C_5N \begin{cases} (CH_3)_3 \\ (CO_2H)_2 \end{cases}, \begin{matrix} CH_3 \\ OH \end{matrix}$ verwandelt; dasselbe ist jedoch nicht zu isoliren, sondern geht, scheinbar durch Austritt von 1 Molekül Wasser, in der That aber durch einen complicirteren Process der Aufnahme und Ausscheidung des Wassers, in einen indifferenten, als »Methyldicarbocollidyliumdihydrid« bezeichneten Körper von der Formel $C_{11}H_{13}O_4N$ über. Letzterer zerfällt dann durch Einwirkung von Säuren bei höheren Temperaturen in Kohlensäure, Essigsäure und eine Basis von der Formel $C_8H_{11}ON$.

Ich erwähnte endlich, dass der Verlauf dieser Zersetzung für das Methyldicarbocollidyliumhydrat selbst höchst wahrscheinlich im Sinne

---

[1]) Diese Berichte XVII, 1019.

einer Gleichung erfolge, welche ich in folgendem nur andeutungsweise wiedergebe:



Nach derselben lässt die betreffende Basis nahe Beziehungen zu einem Lutidin erkennen und wurde daher, im Anschluss an die von Baeyer bei den Isatinverbindungen eingeführte Nomenclatur als »Methylpseudolutidostyril« bezeichnet.

In dieser Abhandlung soll nun der damals experimentell noch nicht sicher begründete Nachweis geliefert werden, erstens, dass die entstandene Basis wirklich in dem durch die Bezeichnung als »Methylpseudolutidostyril« ausgedrückten Verhältnisse zu einem Lutidin steht und zweitens, dass die ihrer Bildung vorangehende Spaltung des Atomcomplexes C_5N ebenfalls entsprechend obiger Gleichung, zwischen dem Stickstoff und einem zu ihm in Orthostellung befindlichen Kohlenstoffatome erfolgt. Am Schlusse endlich wird das in gewisser Beziehung beachtenswerthe Verhalten des Methylpseudolutidostyrils bei der Oxydation Erwähnung finden.

I. Umwandlung des Methylpseudolutidostyrils ($C_8H_{11}ON$) in Pseudolutidostyril (C_7H_9ON) und Lutidin (C_7H_9N).

Das am Stickstoff des Methylpseudolutidostyrils gebundene Alkoholradikal haftet an diesem mit derselben, wenn nicht noch grösserer Festigkeit, als wie dies von Baeyer für das Aethylpseudoisatin beobachtet worden ist[1]). Selbst beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 240° bleibt die Base fast vollkommen unzersetzt, und erst bei 260 — 270° findet die Umsetzung grösstentheils statt. Auch die einfache Destillation der Base oder ihres salzsauren Salzes im Salzsäurestrom bewirkt keine glatte Abspaltung des Methyls, da sich das Chlorhydrat schon unter seiner Siede- und Zersetzungstemperatur in reichlicher Menge unzersetzt verflüchtigt. Am besten erhitzt man das salzsaure Salz in einer Retorte mit weitem, aufsteigendem Luftkühlrohr und im starkem Salzsäurestrome möglichst rasch und erhält es unter mehr-

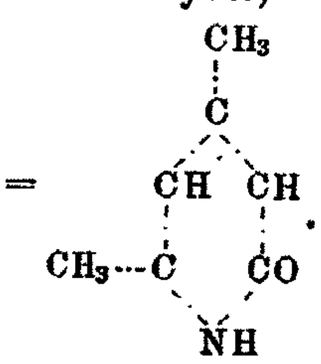
[1]) Baeyer, diese Berichte XVI, 2195.

maligem Herabstossen des Sublimates so lange im Sieden, bis eine Probe, in wenig Wasser gelöst, mit concentrirter Kalilauge keine Oeltröpfchen, sondern beim starken Ueberschusse derselben höchstens glänzende Flitter abscheidet. Aber auch in diesem Falle enthält die Masse meist noch kleine Mengen des Ausgangsmaterials, dessen Abscheidung man entweder auf Grund seiner Unlöslichkeit in starker Kalilauge oder der seines Platindoppelsalzes in ätherhaltigem Alkohol bewerkstelligen kann. Im ersteren Falle versetzt man die wässerige Lösung der Chlorhydrate mit mässig starker Kalilauge im Ueberschuss und extrahirt so lange mit einem Gemisch von Aether und Benzol, bis in einer Probe, nach Abdunsten des Extraktionsmittels, durch Zusatz von alkoholischem Platinchlorid die Bildung eines in Nadeln krystallisirenden Platinsalzes nicht mehr zu bemerken ist; alsdann übersättigt man schwach mit Salzsäure, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne und extrahirt dann durch absoluten Alkohol das salzsaure Salz des Pseudolutidostyrils; — bei Anwendung der letzteren Methode, die rascher zum Ziele führt, löst man die rohen Salze in absolutem Alkohol auf, fügt erst absoluten Aether bis zur beginnenden Trübung und dann alkoholisches Platinchlorid vorsichtig so lange zu, bis es auch nach einigem Stehen keinen Niederschlag mehr erzeugt. Dieser enthält, neben schmierigen Verunreinigungen, das 2 Moleküle Alkohol enthaltende Salz der ursprünglichen Base, wie die Analyse des nochmals umkrystallisirten Produktes zeigte:

	Berechnet für $(C_8H_{11}ON)_2H_2PtCl_6 + 2C_2H_6O$	Gefunden
C	30.8	30.5 pCt.
H	4.6	4.6 »
Pt	25.4	25.3 »

Im Filtrate, welches das Salz des Pseudolutidostyrils enthält, entfernt man das Platin durch Schwefelwasserstoff, die Salzsäure durch Digeriren mit überschüssigem Silberoxyd und erhält so nach Abdampfen des Alkohols das freie Pseudolutidostyril,

$C_7H_9ON =$



Dasselbe ist durch wiederholtes Umkrystallisiren aus wenig siedendem Alkohol und Auswaschen der Krystalle mit Aether zu reinigen, bis es scharf bei 180° schmilzt. Alsdann ist es zufolge der Analyse vollkommen rein.

Ber. für C_7H_9ON		Gefunden
C	68.3	68.1 pCt.
H	7.3	7.4 »

Durch geringe Verunreinigungen wird der Schmelzpunkt bedeutend herabgedrückt und ist dann namentlich durch vorher stattfindendes Erweichen nie scharf; das Gleiche gilt von der durch wiederholtes Destilliren nahezu rein erhaltenen Substanz[1]). Das Pseudolutidostyril löst sich leicht in Wasser und Alkohol, ist aber nicht zerfliesslich, sondern krystallisirt aus jenem in feinen, weich anzufühlenden Fasern, aus diesem in glänzenden, langen Nadeln, welche luftbeständig sind und nur im Zustande nicht völliger Reinheit langsam eine schwach röthliche Färbung annehmen. In Aether löst es sich gleich der methylirten Base sehr schwer, desgleichen, im Unterschiede von dieser, auch in Benzol kaum. Es siedet bei 303 — 305° vollkommen unzersetzt, besitzt keinen Geruch und keinen sonderlich charakteristischen Geschmack, reagirt neutral und vereinigt sich sowohl mit Säuren als wie mit Basen. So löst es sich in Kalilauge leicht auf und giebt damit eine im Ueberschuss des Alkalis nur schwer lösliche, in silberglänzenden Flittern sich ausscheidende Verbindung, jedenfalls von der Formel $C_7H_8ON.K$.

Das salzsaure Salz kann in kurzen dicken Prismen, mit domatischen Endflächen von ziemlicher Grösse erhalten werden; es ist zwar leicht löslich, auch in Alkohol, aber auch nicht zerfliesslich. Nach einer Chlorbestimmung des über Schwefelsäure zu constantem Gewicht gebrachten Salzes scheint es 2 Mol. Wasser zu enthalten:

Ber. für $C_7H_9ON, HCl + 2H_2O$		Gefunden
Cl	20.0	19.5 pCt.

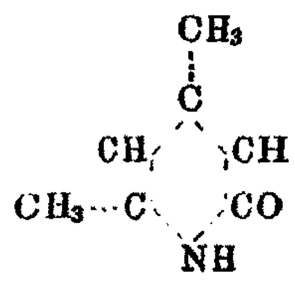
Charakteristischer ist das Platindoppelsalz, welches im Wasser und Alkohol sehr leicht löslich ist, in kurzen, säulenartigen Krystallen von bräunlicher Farbe erhalten wird und weder Wasser noch Alkohol, wie das Salz der methylirten Base, bindet.

---

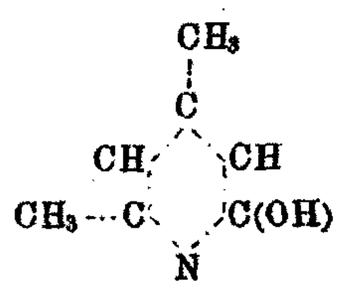
[1]) An dieser Stelle möchte ich eine Bemerkung über den Schmelzpunkt der methylirten Base anfügen. Derselbe ist nach meiner ersten Mittheilung (diese Berichte XVII, 1028) »wegen der grossen Hygroskopicität des Methylpseudolutidostyrils nicht ganz scharf bestimmbar, liegt aber bei circa 70°«. Diese Angabe bezog sich auf die durch Destillation erhaltene Substanz und wird in der That auch für das auf diese Weise mehrfach dargestellte Produkt fast regelmässig bestätigt. Auf Grund der oben gemachten Erfahrungen wurde indess eine nochmalige Untersuchung desselben vorgenommen und hierbei gefunden, dass sich der Schmelzpunkt durch wiederholtes Lösen des Körpers in Benzol und Fällen mit Ligroïn, unter möglichstem Ausschluss von Feuchtigkeit, bis auf 90—92° erhöht. Eine genaue Bestimmung desselben war indess auch hier wegen der Hygroskopicität des Körpers nicht möglich.

Ber. für $(C_7H_9ON)_2H_2PtCl_6$		Gefunden	
C	25.5	25.0	— pCt.
H	3.0	3.1	— »
Pt	29.8	30.0	29.8 »

Wenn der Körper C_7H_9ON im vorangehenden einfach die Bezeichnung und Formel eines »Pseudolutidostyrils« erhalten hat, so ist damit das Resultat eines zur Entscheidung dieser Frage besonders angestellten Versuches antecipirt worden. Es war sehr wohl zu diskutiren, ob die in dem Methylpseudolutidostyril zweifellos vorhandene Atomgruppirung $\begin{matrix} CO \\ | \\ NCH_3 \end{matrix}$ (s. Abschnitt III), nach Ersatz dieses Methyls durch Wasserstoff unverändert als Carbonyl und Imid bestehen bliebe, oder ob hiermit zugleich eine Umlagerung von $\begin{matrix} CO \\ | \\ NH \end{matrix}$ zu $\begin{matrix} C(OH) \\ | \\ N \end{matrix}$ stattfände, mit anderen Worten, ob der betreffende Körper wirklich als Pseudolutidostyril im Sinne der ersteren, oder als »Lutidostyril« = Orthooxylutidin im Sinne der letzteren von folgenden beiden Constitutionsformeln zu betrachten wäre:

1) 

Pseudolutidostyril,

2) 

Orthooxylutidin.

Diese Frage konnte mit Leichtigkeit umgekehrt durch Wiedereinführung von Methyl für Wasserstoff entschieden werden. War bei der Entstehung des Körpers C_7H_9ON ausser der Abspaltung von Methyl keine Veränderung vorgegangen, so musste die Methylirung desselben zum ursprünglichen Methylpseudolutidostyril zurückführen; lag aber ein Oxylutidin vor, so musste ein mit jenem isomerer Oxylutidinmethyläther entstehen. — Löst man nun den Körper C_7H_9ON in der äquivalenten Menge von Natriummethylat und kocht mit etwas überschüssigem Methyljodid bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion, vertreibt den Holzgeist und fügt concentrirte Kalilauge im Ueberschuss zu, so wird ein Oel abgeschieden, welches, mit viel Aether aufgenommen, nach dem Abdestilliren des letzteren über Schwefelsäure langsam zu sechsseitigen Tafeln erstarrt, an der Luft wieder zerfliesst, bei 292° siedet u. s. w., kurz, alle Eigenschaften des Methylpseudolutidostyrils besitzt. Durch den Nachweis, dass auch aus diesem Körper durch Bromwasser das Dibromsubstitutionsprodukt $C_8H_9Br_2ON$ vom Schmelzpunkt 173° erhalten wird, welches bereits früher be-

schrieben ist, wurde die Identität dieser Substanz mit dem methylirten Pseudostyril sicher erbracht; endlich ergab sich aus der genauen Untersuchung des aus der alkoholischen Lösung durch Platinchlorid niederfallenden Platinsalzes die Abwesenheit einer zweiten, isomeren Base; die erste wie die letzte Ausscheidung erwies sich durch Aussehen und Platingehalt als das charakteristische, mit 2 Molekülen Alkohol krystallisirende Chloroplatinat des Methylpseudolutidostyrils.

	Berechnet für $(C_8H_{11}ON)_2H_2PtCl_6 + 2C_2H_6O$	Gefunden I.	Gefunden II.
Pt	25.4	25.5	25.9 pCt.

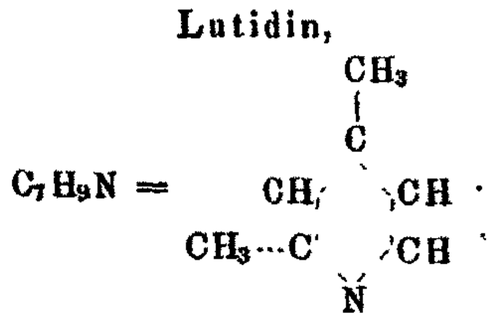
Der vorliegende Körper ist also nicht hydroxylirtes Lutidin, sondern ein Pseudostyril, und scheint somit einen bemerkenswerthen Unterschied zwischen Pyridin- und Chinolinverbindungen anzudeuten: Die Vermuthung, dass bei diesen, wie die Entstehung des Carbostyrils als eines o-Oxychinolins zeigt, die Atomgruppirung C(OH)---N, bei jenen die Lagerung CO---NH in Orthostellung die stabilere zu sein scheint, ist allerdings durch umfassendere Untersuchungen noch zu bestätigen.

Die nahe Verwandtschaft der hier betrachteten Verbindungen mit einem Lutidin wird nun durch die Entstehung eines solchen aus letzterwähntem Körper durch Reduktion erwiesen:

Man erhitzt das salzsaure Salz des Pseudolutidostyrils, mit der 10fachen Menge Zinkstaub innig gemischt, im Wasserstoffstrome möglichst rasch; hierbei destillirt ein flüchtiges, bräunliches Oel, welches sich in der in den vorgelegten Absorptionsapparaten befindlichen Salzsäure fast vollständig löst. Geringe Mengen eines zugleich entstandenen Kohlenwasserstoffs werden durch Filtriren entfernt, die Lösung durch Kochen mit Thierkohle möglichst entfärbt und etwas eingeengt: Platinchlorid fällt alsdann zunächst etwas Platinsalmiak, entsprechend dem Auftreten des Kohlenwasserstoffs; weitaus der grösste Theil bleibt aber als das unten beschriebene Platindoppelsalz in Lösung.

Die auf bekannte Weise isolirte Base erweist sich in jeder Beziehung als ein

Lutidin,



Ihre Eigenschaften sind die der Homologen des Pyridins; es ist eine durchdringend riechende, farblose Flüssigkeit, welche auch das charakteristische Verhalten zeigt, sich in kaltem Wasser zwar leicht zu lösen, aber schon durch ganz gelindes Erwärmen unter starker

Trübung theilweise, beim Kochen vollkommen wieder abgeschieden zu werden.

Ueber festem Kalihydrat getrocknet, siedet sie nach Bestimmung im Pawlewsky'schen Apparate bei 154—155°. Ihre Zusammensetzung wurde festgestellt durch die Analyse des

Platindoppelsalzes. Dasselbe ist in Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus in bräunlichen oder dunkel orangefarbenen Tafeln, die den bekannten Gypskrystallen ähnlich sind. Es enthält kein Krystallwasser und schmilzt scharf bei 216—217° unter lebhafter Zersetzung.

Ber. für $(C_7H_9N)_2H_2PtCl_6$		Gefunden
C	26.9	26.8 pCt.
H	3.2	3.4 »
Pt	31.3	31.2 »

Die übrigen Salze dieses Lutidins sind nicht sonderlich charakteristisch. Das Golddoppelsalz fällt ölig aus und krystallisirt nur schwierig und schlecht; das chlor- und bromwasserstoffsaure Salz bildet sehr feine Nadeln, die nur an ganz trockener Luft nicht zerfliessen. Chromsäure fällt aus etwas concentrirter, auch saurer Lösung nur ein dunkles Oel, welches nicht fest wird. Dagegen ist das Pikrat ein in kaltem Wasser schwer, in heissem mässig löslicher Niederschlag feiner, hellgelber Nadeln, die nicht ganz scharf zwischen 176° und 179° schmelzen. — Die wässrige Lösung der Base fällt aus den Salzen des Eisens, Zinks und Cadmiums, sowie der Sesquioxyde schon in der Kälte, aus denen des Nickels und Mangans erst beim Erwärmen die Hydrate; mit Cobaltnitrat giebt sie grünliche, beim Kochen unveränderliche Flocken, mit Kupferacetat in der Kälte das Hydrat, in der Hitze das Oxyd, während der aus Kupfersulfat in der Kälte entstehende ähnliche Niederschlag sich bei Siedehitze in ein lichtblaues Pulver verwandelt. Auch in Quecksilberchloridlösung wird eine starke, weisse Fällung hervorgebracht, nicht aber in den Lösungen der Quecksilberoxydul-, Blei- oder Silbersalze.

Das vorliegende Lutidin ist wohl das erste, welches unzweifelhaft eine einheitliche Substanz ist. Da die aus den Produkten der trockenen Destillation verschiedener Stoffe isolirten Dimethylpyridine jedesfalls Gemenge von Isomeren darstellen, so konnten beim Vergleich ihrer Eigenschaften wohl Aehnlichkeiten, nicht aber eine Uebereinstimmung gefunden werden, welche die Identität dieses Dimethylpyridins mit einem der früher erhaltenen erwiesen hätte.

II. Die bei der Entstehung des Methylpseusolutidostyrils aus dem Methylammoniumjodid des Collidindicarbonsäureäthers stattfindende

Spaltung des Pyridinringes unter Austritt von Essigsäure bedurfte gleichfalls noch einer näheren Untersuchung. Es musste vor allem entschieden werden, ob bei der Zersetzung des synthetisch aus Acetessigäther und Acetaldehydammoniak dargestellten Pyridinderivates das als Essigsäure abgespaltene Acetyl ursprünglich dem Acet-Essigäther oder dem Acet-Aldehyd angehörte. Zur Entscheidung dieser Frage schien sich auf den ersten Blick der aus Benzaldehydammoniak und Acetessigäther zu erhaltende Phenyllutidindicarbonsäureäther zu eignen. Derselbe müsste in eine Jodmethylverbindung umgewandelt und diese durch Alkali in ein »Dehydrid« übergeführt werden. Letzteres müsste dann durch concentrirte Säuren in der Hitze neben Kohlensäure entweder Benzoësäure abspalten und ein mit dem schon bekannten identisches Pseudostyril liefern — wodurch man erkennen würde, dass auch bei der analogen Zersetzung des Collidindicarbonsäureäthers das Aldehydradikal ausgeschieden wird — oder das Dehydrid müsste, gleich letzterem Körper, Essigsäure entbinden, und ein Pseudostyril liefern, welches noch das Phenyl des Benzaldehyds enthält, — wodurch bewiesen wäre, dass auch beim Collidindicarbonsäureäther das austretende Acetyl ursprünglich dem Acetessigäther angehörte. — Der experimentellen Durchführung dieses Planes stellte sich nun allerdings sogleich ein Hinderniss entgegen, welches eine Abänderung des Verfahrens nothwendig machte: Phenyllutidindicarbonsäureäther vereinigt sich mit Jodmethyl selbst bei Temperaturen bis über 200° nicht mehr; er bleibt vollkommen unverändert, während Collidindicarbonsäureäther wenigstens noch partiell in das Ammoniumjodid verwandelt wird.

Da diese Indifferenz jedenfalls eine Folge der Abschwächung des basischen Charakters ist, welche der Aether durch Eintritt von Phenyl für Methyl erfahren hat, so musste seine positive Natur durch Entfernung einer anderen negativen Gruppe, und zwar eines äthylirten Carboxyls, $COOC_2H_5$, zuerst wieder gesteigert werden. Zu diesem Zwecke wurde der Phenyllutidindicarbonsäureäther

$$C_5N\begin{matrix}C_6H_5 & COOC_2H_5\\(CH_3)_2 & COOC_2H_5\end{matrix}$$

durch Vermittlung des sauren Aethers

$$C_5N\begin{matrix}C_6H_5 & COOC_2H_5\\(CH_3)_2 & COOH\end{matrix}$$

in den Monocarbonsäureäther $C_5N\begin{matrix}C_6H_5\\(CH_3)_2\\H\end{matrix}COOC_2H_5$ übergeführt.

Da die hierbei erhaltenen Zwischenprodukte noch nicht bekannt sind, so seien sie im folgenden kurz charakterisirt. — Phenyllutidindicarbonsäureäther wird mit etwas weniger als der einem Molekül

entsprechenden Menge von alkoholischem Kali anhaltend gekocht, darauf der Alkohol abdestillirt, Wasser zugesetzt und die kleine Menge des unveränderten neutralen Aethers abfiltrirt. Versetzt man sodann das Filtrat mit der gleichfalls 1 Molekül entsprechenden Menge Salzsäure, so fällt der saure Aether vollständig als krystallinische Masse aus, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol zu reinigen ist.

Der saure Aether der Phenyllutidindicarbonsäure

$$C_5N\begin{matrix}C_6H_5 & COOC_2H_5\\(CH_3)_2 & COOH\end{matrix}$$

bildet glänzende, würfelähnliche Krystalle vom Schmelzpunkt 179 bis 180°, löst sich in kaltem Alkohol und Aether nur wenig, leicht in heissem Alkohol auf; selbst von siedendem Wasser wird er nur spurenweise aufgenommen, ertheilt ihm aber deutlich saure Reaktion und schwach sauren und bitterlichen Geschmack.

Ber. für $C_{17}H_{17}O_4N$		Gefunden I.	II.	
C	68.2	67.4	—	pCt.
H	5.7	5.8	—	»
N	4.7	—	5.0	»

In Alkalien und auch in Ammoniak löst sich die Aethersäure leicht auf und giebt in neutraler Lösung mit Zinksalzen in der Kälte langsam, rasch in der Siedehitze eine Fällung mikroskopischer, zu Rosetten vereinigter Nädelchen, mit Cadmiumsalzen schon bei gewöhnlicher Temperatur einen ähnlichen Niederschlag, desgleichen mit Silber-, Quecksilberoxyd- und Oxydulsalzen starke, weisse Fällungen; am charakteristischsten ist das fast ganz unlösliche und amorphe, hellviolette, pulverartig ausfallende Kupfersalz.

Beim Destilliren zerfällt die Aethersäure, wie zu erwarten war, ganz glatt im Sinne der Gleichung

$$C_{17}H_{17}O_4N = CO_2 + C_{16}H_{17}O_2N$$

in Kohlendioxyd und den Monocarbonsäureäther.

Senkt man ein Thermometer in die bei 180° geschmolzene Substanz, so beobachtet man beim weiteren vorsichtigen Erhitzen bis 230° nur eine sehr geringe, zwischen 250° und 270° eine sehr lebhafte und von da ab bis gegen 290° wieder schwächer werdende Gasentwickelung, welche alsdann über 300° einem ruhigen Sieden Platz macht. Unterbricht man auf diesem Punkte das Erhitzen, so entspricht der Gewichtsverlust fast genau dem nach obiger Gleichung für die Abspaltung von Kohlensäure berechneten Menge von 14.7 pCt. So z. B. hatten hierbei 33.3 g saurer Aether 5.0 g = 15.0 pCt. an Gewicht verloren. Das zurückbleibende Oel ist der

Phenyllutidinmonocarbonsäureäther,

$$C_5NH\begin{matrix}C_6H_5\\(CH_3)_2\end{matrix}COOC_2H_5;$$

derselbe geht zwischen 316—320° vollkommen als helle, sehr dicke, aber nicht erstarrende Flüssigkeit über, und ist zufolge der Analyse für weitere Verwendung bereits genügend rein:

Berechnet für $C_{16}H_{17}O_2N$		Gefunden
C	75.3	74.5 pCt.
H	6.7	6.7 »

Er löst sich mit Leichtigkeit schon in verdünnten Säuren auf; die hierbei gebildeten Salze krystallisiren aber schlecht oder gar nicht; nur das

Platindoppelsalz, $(C_{16}H_{17}O_2N)_2H_2PtCl_6$, kann mit einiger Vorsicht krystallisirt und zur Analyse tauglich erhalten werden. Aus alkoholischer oder auch aus concentrirter, wässriger Lösung fällt es allerdings stets als nur schwierig erstarrendes rothes Oel nieder; dagegen liefert die verdünnte salzsaure Lösung des Aethers, allmählich mit überschüssigem Platinchlorid versetzt, beim freiwilligen Eindunsten über Schwefelsäure hellrothe, kugelige Aggregate, welche lufttrocken erst bei 196° unter Zersetzung zu einer ebenfalls rothen Flüssigkeit schmelzen, und durch ihre Analyse die oben angeführte Formel bestätigen:

Ber. für $(C_{16}H_{17}O_2N)_2H_2PtCl_6$		Gefunden
C	41.6	41.0 pCt.
H	3.9	4.0 »
Pt	21.4	21.3 »

Bei dieser Gelegenheit wurde nebenbei auch noch die freie Phenyllutidinmonocarbonsäure dargestellt; man verseift den Aether durch Kochen mit überschüssigem, alkoholischem Kali, entfernt den Ueberschuss des letzteren durch Einleiten von Kohlendioxyd, verjagt im Filtrate vom Kaliumbicarbonat den Alkohol, fällt in wässriger Lösung mit etwas überschüssiger Kupfersulfatlösung bei 70—80°, und zersetzt das ausgefallene, unten zu beschreibende Kupfersalz mit Schwefelwasserstoff. Die so erhaltene Lösung giebt beim Eindampfen und raschen Erkalten eine reichliche Ausscheidung weicher, seideglänzender Nadeln, die sich beim Reiben rasch in körnige Kryställchen verwandeln. Dieselben werden durch nochmaliges Umkrystallisiren aus wenig kochendem Wasser, in dem sie sich sehr leicht lösen, in stark glänzenden kleinen Prismen mit domatischen Endflächen gewonnen, und stellen dann die reine Phenyllutidincarbonsäure von der Formel $C_5NH\begin{matrix}C_6H_5\\(CH_3)_2\end{matrix}COOH + 2H_2O$ dar.

Sie verliert ihr Krystallwasser bei 120—130°, wird hierdurch undurchsichtig weiss und schmilzt dann bei 189—190°.

	Ber. für $C_{14}H_{13}O_2N$		Gefunden
C	74.0	73.7	— pCt.
H	5.7	5.9	— »
$2H_2O$	13.7	13.9	13.8 »

Das Kaliumsalz der Säure ist auch in Alkohol leicht löslich, aber nicht zerfliesslich; auch die meisten Salze der Schwermetalle sind in Wasser leicht löslich, mit Ausnahme des undeutlich krystallinischen, beim Kochen mit Wasser braun werdenden Silbersalzes, des pulverigen Quecksilberoxydsalzes und des erst in der Hitze ausfallenden krystallinischen Cadmiumsalzes. Die Salze der Sesquioxyde sind ebenfalls unlöslich. Auch hier ist sehr charakteristisch das

Kupfersalz, $(C_{14}H_{12}O_2N)_2Cu$; in Kupfersalzen erzeugt die Lösung des Kaliumsalzes der Säure in der Kälte eine mässig starke grünlichblaue, gelatinöse Fällung; dieselbe nimmt aber beim Erwärmen, besonders rasch zwischen 70—80°, eine violette Färbung an, wird pulverig und schlägt alsdann in Folge ihrer vollständigen Unlöslichkeit die Säure vollkommen nieder. Zufolge der Analyse enthält das Salz kein Krystallwasser:

	Ber. für $(C_{14}H_{12}O_2N)_2Cu$	Gefunden
Cu	12.3	12.6 pCt.

Als Repräsentant der Verbindungen der Phenyllutidincarbonsäure mit Mineralsäuren wurde noch untersucht das

Platindoppelsalz, $(C_{14}H_{13}O_2N)_2H_2PtCl_6 + H_2O$; dasselbe bildet ziemlich leicht lösliche, orangerothe, rechtwinklige Prismen, welche bei 110—115° unter Verlust ihres Moleküles Wasser eine gelbe Farbe annehmen.

	Ber. für $(C_{14}H_{13}O_2N)_2H_2PtCl_6$	Gefunden
C	38.7	38.4 pCt.
H	3.3	3.4 »
Pt	22.7	22.4 »
H_2O	3.9	3.9 »

Um nach dieser eingeschalteten Notiz über die Carbonsäure des Phenyllutidins wieder zur eigentlichen Untersuchung zurückkehren, so ist bei dieser die Hoffnung, dass sich der Monocarbonsäureäther nunmehr mit Jodmethyl vereinigen werde, nicht getäuscht worden. Man braucht nur gleiche Gewichtstheile beider ohne Verdünnungsmittel mehrere Stunden lang im Wasserbade bei 100° zu digeriren, um eine fast vollständige Verbindung herbeizuführen. Der in eine compakte Masse feiner Nadeln verwandelte Röhreninhalt wird nur noch mit wenig Alkohol ausgewaschen, um dadurch kleine Mengen unangegriffenen Aethers zu entfernen. Der Rückstand ist das erwartete

Methylammoniumjodid des Phenyllutidincarbonsäure-äthers, $C_5NH\begin{matrix}C_6H_5\\(CH_3)_2\end{matrix}COOC_2H_5, \begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix}$.

Dasselbe löst sich in kaltem Wasser und Alkohol sehr schwer, leichter in Siedehitze, und kann daher bequem durch Umkrystallisiren vollkommen rein erhalten werden:

Ber. für $C_{16}H_{17}O_2N,CH_3J$		Gefunden
J	32.0	32.2 pCt.

Es bildet lange glänzende Nadeln, die erst bei 200° zu erweichen beginnen und bei 205—206° unter Gasentwicklung schmelzen. Genau wie die Ammoniumjodide der Carbonsäureäther des symmetrischen Collidins wird auch dieses durch Kalihydrat in ein eigenthümliches Dehydrid verwandelt. Diese Zersetzung verläuft indess nicht ganz so glatt, wenigstens nicht in wässriger Lösung, in der sich bei gewöhnlicher Temperatur stets ein Theil des Jodids, wohl in Folge seiner Schwerlöslichkeit, der Reaktion entzieht, während bei Siedehitze wieder eine partielle Verharzung eintritt. Am besten setzt man zur warmen alkoholischen Lösung des Salzes alkoholische Kalilauge im Ueberschuss, lässt einige Stunden stehen, kocht einmal auf, stumpft das überschüssige Kali durch Kohlensäure ab, verdampft den Alkohol, wäscht die Kalisalze durch Wasser weg, trocknet die zurückbleibende braune Masse bei 110° und extrahirt sie wiederholt mit siedendem Benzol. Hierdurch bleiben die braunen, humusartigen Verunreinigungen fast vollständig zurück; die Lösung enthält das

Methyl-Carbo-Phenyllutidyliumdehydrid,

$$C_{15}H_{15}O_2N = C_5(NCH_3)\begin{matrix}CO\\O\end{matrix}\!>\!\begin{matrix}C_6H_5\\(CH_3)_2\\H\end{matrix}.$$

bezüglich seiner Eigenschaften den früher beschriebenen lakton- oder betaïnartigen Dehydriden durchaus ähnlich.

Beim Eindampfen der Benzollösung erhält man es in breiten, wahrscheinlich rhombischen Tafeln, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel zu reinigen sind.

Merkwürdig sind dieselben dadurch, dass sie in der Regel 1 Molekül Krystallbenzol enthalten. Die Individuen besitzen in diesem Falle einen starken Glasglanz, werden aber beim Herausnehmen aus der Flüssigkeit augenblicklich matt, verbreiten auch vollkommen trocken einen starken Geruch nach Benzol, haben dasselbe in kürzester Zeit völlig verloren und sind dann zu einem schneeweissen Pulver zerfallen. Die Bestimmung dieses Krystallbenzols konnte unter diesen Umständen, wegen rapider Gewichtsabnahme der rasch abgepressten und sofort auf die Wage gebrachten Substanz, nur annähernd genau

ausfallen, zeigt aber doch unzweifelhaft, dass 1 Molekül Benzol gebunden ist.

Ber. für $C_{15}H_{15}O_2N + C_6H_6$			Gefunden	
C_6H_6	24.6	23.4	24.0	24.1 pCt.

Bisweilen scheidet sich das Dehydrid aber auch aus Benzollösung ohne Krystallbenzol aus; dies scheint immer dann einzutreten, wenn die Ausscheidung aus concentrirter Lösung und rasch erfolgt, sowie, wenn man den Anstoss zur Krystallisation durch Hineinwerfen eines Körnchens der zu Pulver zerfallenen Substanz giebt. In diesem Falle sind die Krystalle zwar im allgemeinen Habitus den vorher beschriebenen ähnlich, indess meist etwas kleiner, und besitzen nicht so starken Glanz, bleiben aber dafür an der Luft und selbst beim Erwärmen bis auf 120° auch äusserlich ganz unverändert. Die Analyse der Substanz ergab leider trotz wiederholtem Umkrystallisiren aus Benzol oder anderen Lösungsmitteln und den verschiedensten Reinigungsversuchen keine zur berechneten Formel ganz genau stimmende Zahlen; der Gehalt an Kohlenstoff erhöhte sich zwar langsam, blieb aber auch im günstigsten Falle nur reichlich ein Procent hinter dem geforderten zurück; während der Schmelzpunkt merkwürdiger Weise sehr rasch bei 160—161° constant wurde.

Ber. für $C_{15}H_{15}O_2N$		Gefunden		
C	74.7	73.5	—	pCt.
H	6.2	6.2	—	»
N	5.8	—	5.9	»

Das Dehydrid löst sich leicht nur in heissem Benzol oder Alkohol auf, dagegen selbst in siedendem Wasser und Aether nur spurenweise. In grösserer Menge wird es von mässig starker Salzsäure aufgenommen, und aus dieser Lösung durch Wasser oder Ammoniak theilweise, durch Kalilauge aber vollständig wieder ausgefällt. Salzartige Verbindungen mit Mineralsäuren und selbst mit Platinchlorid sind nicht isolirbar. Beim Erhitzen zersetzt es sich vollkommen, ohne selbst in Spuren flüchtig zu sein.

Mit diesem Körper konnte nunmehr der entscheidende Versuch über die Art seiner Zersetzung durch concentrirte Säuren angestellt werden. Schwefelsäure versagt hier allerdings ihre Dienste, weil sie beim Erhitzen starke Verkohlung bewirkt; dagegen wirkt rauchende Salzsäure bei 170—180° in glatter Weise.

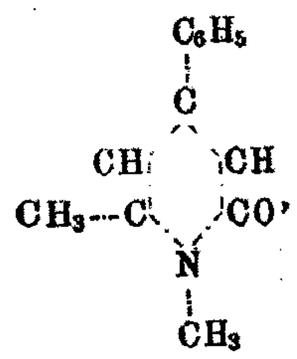
Nach mehrstündiger Einwirkung ist der Inhalt des Digestionsrohres, der ursprünglich eine klare Lösung des Dehydrids in der Säure darstellt, durch Bildung zahlreicher, kleiner Nadeln breiig erstarrt. Druck ist nicht vorhanden, dagegen Essigsäure durch den Geruch schon deutlich wahrnehmbar. Um sie sicher nachzuweisen, wurde die Masse mit Wasser versetzt und im Dampfstrome erhitzt, das Destillat mit

Silberoxyd geschüttelt und das Filtrat eingedampft; es erschienen alsdann die charakteristischen, perlmutterglänzenden Nadeln des Silberacetates:

Ber. für $C_2H_3O_2Ag$		Gefunden
Ag	64.7	64.4 pCt.,

während Benzoësäure auch nicht in Spuren nachzuweisen war. Ganz in Uebereinstimmung hiermit steht die Zusammensetzung der in salzsaurer Lösung zurückgehaltenen Base: die Flüssigkeit wird heiss filtrirt und erstarrt beim Erkalten zu einem Brei farbloser Nadeln des Chlorhydrates. Man übersättigt mit Kalilauge, schüttelt mehrmals mit viel Aether aus, destillirt denselben über kohlensaurem Kali grösstentheils ab und erhält so bei weiterem langsamen Verdunsten über Schwefelsäure die Base in glänzenden, kurzen Prismen von der erwarteten Zusammensetzung $C_{13}H_{13}NO$ als

Methylirtes Pseudostyril des Phenylpicolins,



entstanden im Sinne der empirischen Gleichung:

$$C_{15}H_{15}O_2N + H_2O = C_2H_4O_2 + C_{13}H_{13}ON.$$

Ber. für $C_{13}H_{13}ON$		Gefunden
N	7.0	7.2 pCt.

Dieses Pseudostyril ist in Alkohol sehr leicht löslich, etwas minder leicht in Benzol, und, besonders im Zustande vollkommener Reinheit, in Aether nur sehr schwierig. Man erhält es aus diesen Lösungsmitteln vom Schmelzpunkt 112°. Auch in heissem Wasser ist es ziemlich reichlich löslich und damit nicht flüchtig; beim Erkalten scheidet es sich unter starker Trübung milchig ab, ist aber dann nicht zum Erstarren zu bringen. Die Reaktion ist neutral; seine Salze sind sämmtlich schwer löslich und krystallisiren meist gut, werden aber durch reines Wasser unter Abscheidung der ölförmigen Basis partiell zersetzt, können indessen aus verdünnten Säuren leicht umkrystallisirt werden.

Das bereits oben erwähnte salzsaure Salz, $C_{13}H_{13}ON, HCl$, enthält lufttrocken 2 Moleküle Wasser, die es über Schwefelsäure langsam verliert, und an der Luft rasch vollständig wieder aufnimmt.

	Berechnet für $C_{13}H_{13}ON, HCl + 2H_2O$	Gefunden			
Cl	13.1	13.2	13.1	13.0	—
H_2O	13.3	—	—	—	13.2

Das Platindoppelsalz $(C_{13}H_{13}ON)_2H_2PtCl_6 + 3H_2O$ ist ein äusserst schwer lösliches Pulver von lichtgelber Farbe, aus mikroskopischen Nädelchen bestehend. Das Krystallwasser wird gegen 120° ausgetrieben, gegen 140° tritt vollkommene Zersetzung ein.

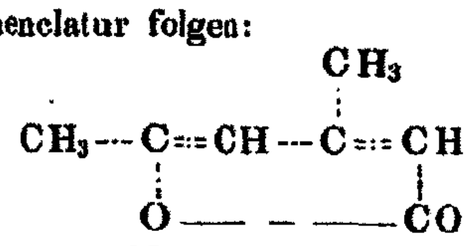
	Berechnet für $(C_{13}H_{13}ON)_2H_2PtCl_6$	Gefunden
C	36.1	35.4 pCt.
H	3.9	3.9 »
Pt	22.8	22.9 »
$3H_2O$	6.3	6.6 pCt.

Nitrat, Sulfat und Dichromat bilden gleichfalls weisse, resp. gelbe Nadeln, welche wegen ihrer Schwerlöslichkeit schon aus der wässrigen Lösung der Base durch die betreffenden Säuren gefällt werden. Auch mit Quecksilberoxyd- und Oxydulsalzen erhält man in siedendem Wasser lösliche, gleichfalls in Nadeln krystallisirende Doppelverbindungen mit Blei- und Silbersalzen eine minder starke Fällung, und mit den übrigen Salzen keine Niederschläge durch wässrige Lösung der Basis. Ganz wie das entsprechende Methylpseudolutidostyril zu Lutidin wird sie sich wohl analog nach Abspaltung des an Stickstoff gebundenen Methyls, zu Phenylpicolin reduciren lassen. Diese Reaktionen sind indess vorläufig nicht weiter verfolgt worden, da mit dem Nachweise der Bildung eines phenylirten Pseudostyrils aus dem Condensationsprodukt von Benzaldehyd-Ammoniak und Acetessigäther unter Abspaltung von Essigsäure die eigentliche Aufgabe gelöst war: es ist hierdurch der Beweis geliefert, dass bei der Spaltung der synthetisch aus Aldehydammoniaken und Acetessigäther darstellbaren Pyridincarbonsäureäther in eine Säure und ein Pseudostyril nicht das Aldehydradical als die zugehörige Säure ausgeschieden wird, sondern dass stets Essigsäure, aus dem einen Molekül Acetessigäther stammend, auftritt. Hieraus kann noch ein weiterer Schluss gezogen werden: Da das bei der Spaltung der erwähnten Pyridinderivate in deren Molekül verbleibende Aldehydradical bei ihrer Synthese nachgewiesenermaassen zum Stickstoff in die Parastellung tritt[1]), so muss die Sprengung des Pyridinringes zwischen dem Stickstoff und einem in Orthostellung zu ihm befindlichen Kohlenstoffatom erfolgen, allerdings unter der Voraussetzung der allein wahrscheinlichen »symmetrischen« Struktur der betreffenden Verbindungen. Die unter dieser Voraussetzung bereits in der ersten Mittheilung aufgestellte und oben nochmals angeführte Gleichung, welche die Verwandlung des Collidindicarbonsäureäthers in Methylpseudolutidostyril

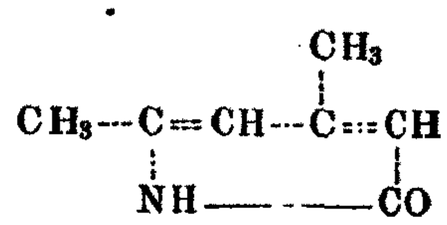
[1]) Diese Berichte XVII, 1512.

gerade in diesem Sinne wiedergiebt, entspricht also wirklich dem thatsächlichen Vorgang; sie gilt, mutatis mutandis, auch für analog zusammengesetzte Körper, und soll auf allgemeinere Giltigkeit noch geprüft werden. Hiernach sind die betreffenden Pseudostyrile, gleich dem Oxindol, Carbostyril u. s. w., ebenfalls Orthoverbindungen, und die relative Stellung der Methyle, resp. des Phenyls, ergiebt sich dann von selbst im Sinne der bereits antecipirten, aufgelösten Formeln.

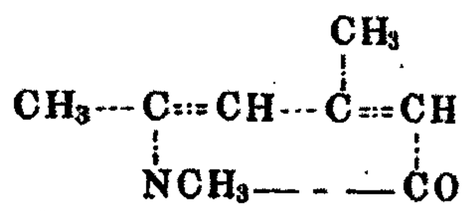
Durch die in obigem hinlänglich begründeten Constitutionsformeln für diese Pseudostyrile tritt eine Beziehung derselben zu einem von mir aus Condensationsprodukten des Acetessigäthers erhaltenen Lakton auffällig hervor, welches der Formel $C_7H_8O_2$ entspricht und als »Mesitenlakton« bezeichnet worden ist [1]). Denkt man sich nämlich das copulirende Sauerstoffatom dieses Körpers durch Imid, NH, resp. Methylimid, NCH_3, vertreten, so gelangt man zu den oben gegebenen Strukturformeln für das Pseudolutidostyril, resp. für sein Methylderivat; zur Hervorhebung dieser Beziehungen lasse ich die betr. Körper in etwas modificirter Schreibweise und mit der hiernach gleichfalls möglichen Nomenclatur folgen:



Mesitenlakton



Mesitenlaktam (Pseudolutidostyril).



Mesitenmethyllaktam (Methylpseudolutidostyril).

Der Versuch lag nahe, den Zusammenhang zwischen diesen drei Körpern durch Ueberführung des ersten in den zweiten vermittelst Ammoniak, in den letzterwähnten vermittelst Methylamin experimentell nachzuweisen. Alle Bemühungen indessen, eine derartige Reaktion mit dem Lakton, oder seiner Carbonsäure, oder deren Aether auszuführen, verliefen trotz vielfach modificirter Einwirkungsbedingungen, bisher ganz resultatlos. So eigenthümlich diese Thatsache im Vergleich mit den angedeuteten Beziehungen auch erscheint, so wird das Auffällige derselben doch sehr gemildert, wenn man bedenkt, erstens, dass im allgemeinen die Substitution des betreffenden Sauerstoffatoms durch Imid noch bei keinem unzweifelhaft echten Lakton gelungen ist, zweitens, dass im speciellen die zwischen Cumarin und Carbostyril in ähnlicher Weise bestehende Verwandtschaft gleichfalls nicht durch

[1]) Ann. Chem. Pharm. 222, p. 1 ff.

die analoge Reaktion gestützt werden kann [1]). Wie man nun trotz dieser nicht ausführbaren Synthese des Chinolinderivates an seinen Beziehungen zum Cumarin nicht zweifelt, so dürften dieselben auch für die hier behandelten Pyridinderivate und das dem Cumarin entsprechende Lakton bestehen, wie sie durch obige Formeln zum Ausdruck gebracht werden [2]).

III. Die Oxydation des Methylpseudolutidostyrils

beansprucht in so fern ein gewisses Interesse, als durch sie, im Gegensatze zu der auf eine Pyridinbase führenden Reduktion, Körper der Fettreihe entstehen. Die Base wird durch Kaliumpermanganat im Vergleich mit alkylirten Pyridinen ausserordentlich leicht angegriffen; es werden dabei aber stets auf 1 Molekül derselben sogleich 4 Moleküle Permanganat verbraucht; denn bei Anwendung geringerer Mengen ist sie in entsprechender Quantität unverändert zurück zu gewinnen. Erwärmt man beide Substanzen in dem angegebenen Verhältnisse in gehöriger Verdünnung vorsichtig, so färbt sich die Flüssigkeit schon bei 35—40° braun, und scheidet bei wenig höherer Temperatur plötzlich fast sämmtliches Mangan als Superoxyd ab. Man erhitzt dann unter Einleiten von Kohlensäure noch kurze Zeit im Wasserbade bis zur vollständigen Entfärbung, und verfährt dann auf die übliche Weise. In der concentrirten Lösung der rohen Kalisalze ist Essigsäure und auch ursprünglich gebildete Kohlensäure in ziemlicher Menge nachzuweisen, ausserdem als Hauptprodukte noch zwei andere Säuren. Zur Isolirung derselben übersättigt man schwach mit Salzsäure, dampft auf dem Wasserbade bis zur Syrupconsistenz ein und extrahirt mit Aether-Alkohol. Das Filtrat von den zurückbleibenden Kalisalzen wird durch Silberoxyd von der Salzsäure, dann durch Schwefelwasserstoff von Spuren gelösten Silbers befreit und giebt sich als Gemenge einer krystallisirenden und einer syrupösen Säure zu erkennen. Erstere kann durch wiederholtes Abpressen, Um-

---

[1]) Tiemann u. Oppermann, diese Berichte XIII, p. 2071.

[2]) Angesichts der Indifferenz dieser zweifellos laktonartigen Verbindungen gegen Ammoniak und Aminbasen dürfte es daher vielleicht zweifelhaft sein, ob die von v. Pechmann und Welsh entdeckte, höchst interessante Bildung von Pyridinderivaten (diese Berichte XVII, S. 2384) aus Cumalinsäure durch Ammoniak und Amine auf Grund der — übrigens ja auch mit Vorbehalt aufgestellten — Strukturformel dieser Säure zu erklären ist. Letztere würde alsdann als Δ-Laktonsäure in nächster Beziehung zu den hier berührten Körpern, speciell zur Isodehydracetsäure, stehen, und damit scheint das total verschiedene Verhalten beider nicht ohne weiteres vereinbar zu sein.

krystallisiren aus Alkohol und Wasser, Auswaschen mit Aether u. s. w. endlich von der letzteren befreit werden, und erweist sich als

$$\text{Methyloxaminsäure } \begin{matrix} CO.NHCH_3 \\ | \\ COOH \end{matrix} .$$

Die Verbrennung der freien Säure ergab zwar, obgleich sie durch nochmalige Sublimation gereinigt war, keine besonders scharf stimmende Zahlen:

	Berechnet für $C_3H_5NO_3$	Gefunden
C	35.0	35.5 pCt.
H	4.8	5.1 »

wohl aber die Analyse ihres charakteristischen Barytsalzes

$$(C_3H_4NO_3)_2Ba + 2H_2O;$$

wie denn auch beide Säuren als Barytsalze weit bequemer von einander getrennt werden können. Neutralisirt man das nach obiger Angabe erhaltene Gemenge derselben genau mit Barytwasser, so scheiden sich nach dem Einengen bei längerem Stehen grosse, diamantglänzende Krystalle aus, welche sich ganz wie das zuerst bei der Oxydation des Caffeïns [1]) erhaltene Salz der Methyloxaminsäure verhalten und dem entsprechend zusammengesetzt sind:

	Berechnet für $(C_3H_4NO_3)_2Ba + 2H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	19.1	18.3	—	pCt.
H	3.2	3.7	—	»
Ba	36.3	36.0	36.1	»
H_2O	9.6	—	9.6	»

Die freie Säure, wie auch das Barytsalz, entwickelt beim Kochen mit Alkalien Methylamin und giebt alsdann auch in stark essigsaurer Lösung eine ganz unlösliche Fällung mit Chlorcalcium. Sie ist also als Methyloxaminsäure in Oxalsäure übergeführt worden.

Bezüglich der zuerst von Wurtz [2]), dann von Wallach [3]) dargestellten Säure habe ich bei sonstiger Uebereinstimmung, nur den Schmelzpunkt etwas höher, nämlich nicht bei 140°, sondern bei 145 bis 146° gefunden, und zwar bei der auf nassem Wege möglichst gereinigten ebenso wie bei der sublimirten Substanz; ich brauche aber wohl kaum anzufügen, dass ich, vor allem auch in Hinsicht auf die nicht scharf stimmende Analyse der Säure, meine Beobachtung nicht für richtiger erachten will. Als charakteristisch möchte ich noch das in neutraler Lösung durch Kupfersulfat- und acetat nicht in der Kälte, rasch aber beim Erwärmen ausfallende, lichtblaue, mikrokrystallinische Kupfersalz erwähnen.

---

[1]) Maly, Hinteregger, Wien. Monatshefte 1881, S. 130.
[2]) Ann. chim. (3), 40, S. 443.
[3]) Ann. Chem. Pharm, 184, S. 67.

Die Methyloxaminsäure tritt übrigens als Oxydationsprodukt des Methylpseudolutidostyrils nur untergeordnet auf; man erhält nur etwa $^1/_3$ vom Gewichte der Base als Barytsalz der Säure. Das Hauptprodukt ist der oben erwähnte Syrup, welcher, wenn man sich der Barytsalze zur Trennung bedient, auch in diesem Falle als leicht lösliches Salz in den Mutterlangen bleibt, aus denen man eine geringe Menge des methyloxaminsauren Salzes noch vollständig durch Zusatz des gleichen Volums Alkohol entfernen kann. Es hinterbleibt dann, gleich der zugehörigen Säure, als bräunlicher Syrup, konnte gleich dieser auf keine Weise zur Krystallisation gebracht werden, und gab mit keinem Metallsalze einen Niederschlag, vermittelst dessen man eine Reinigung hätte durchführen können. Daher wurde von weiteren Versuchen zur Isolirung der Säure bei diesem wenig einladenden Verhalten vorläufig abgesehen, um so mehr, als wenigstens die wesentlichste Thatsache festgestellt werden konnte, dass hier gleichfalls eine methylirte Aminsäure mit der Gruppe $CO.NHCH_3$ vorlag. Beim Kochen der Säure oder des Barytsalzes mit überschüssigen Alkalien entweicht nämlich ein ammoniakalisch riechendes Gas, welches, in Salzsäure aufgenommen, beim Eindampfen zerfliessliche Blätter eines Chlorhydrates ausscheidet, die Carbylaminreaktion giebt und durch den Platingehalt des in goldgelben Tafeln erhaltenen Platinsalzes vollkommen sicher mit Methylamin identificirt wurde:

Ber. für $(CH_5N)_2H_2PtCl_6$		Gefunden
Pt	41.6	41.3 pCt.

Durch einen besonderen Versuch wurde aber noch nachgewiesen, dass, wenn man die durch Oxydation des methylirten Pseudostyrils erhaltenen rohen Kalisalze direkt mit überschüssigem Alkali kocht, die Menge des hierbei auftretenden Methylamins der theoretisch geforderten sehr nahe kommt. Es entstehen also auch die methylirten Aminsäuren aus methylirtem Pseudostyril als Hauptprodukte; ihre Bildung ist nach den oben gegebenen Formeln für diese Pseudostyrile leicht zu erklären und beweist deren Richtigkeit, sofern, dem entsprechend, in ihren alkylirten Derivaten das Alkoholradikal an Stickstoff gebunden sein muss.

Zum Schlusse sei aber noch gestattet, darauf aufmerksam zu machen, dass es auf diese Weise ja auch gelungen ist, den Stickstoff aus den Pyridinverbindungen selbst bei niederen Temperaturen und durch glatte Reaktionen zu eliminiren. Dasselbe Ammoniak, welches mit Acetessigäther und Aldehyden durch gewisse Operationen die Bildung eines Pyridinderivates veranlasst, kann aus dem nämlichen Körper durch Methylirung und eine Reihe anderer Umwandlungen schliesslich als methylirtes Ammoniak wiedergewonnen werden.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

627. Julian Schramm: Ueber die Bildung des Parabrombenzylbromids durch Einwirkung von Brom auf Parabromtoluol, ohne Mitwirkung der Wärme.

[Ein Auszug aus der im XII. Bande d. Ber. d. Krakauer Akad. d. Wissensch. gedruckten Arbeit.]

(Eingegangen am 16. December.)

Die Substitution der Wasserstoffatome in der Seitenkette der Derivate des Toluols durch Chlor oder Bromatome wurde bis jetzt nur bei höheren Temperaturen beobachtet, auf Grund der Arbeiten Beilstein's und Kuhlberg's, Jackson's und Lowry's, Wachendorff's u. a. ist es nämlich zu einer allgemeinen Ansicht geworden, dass die genannte Substitution nur unter Mitwirkung der Wärme erfolgen kann. Jackson und Field waren sogar bemüht dem Beilstein'schen Reaktionsprinzip eine genauere Form zu geben (diese Berichte XIII, 1215), und kamen zu dem Resultate, dass die Benzylverbindungen überhaupt ungefähr bei 111° C., also beim Siedepunkte des Toluols, als Hauptprodukt der Einwirkung auftreten. Für das Toluol ist nun diese Gesetzmässigkeit unbedingt giltig, was aber die substituirten Toluole anbelangt, so habe ich in dem Verhalten des Parabromtoluols gegen Brom eine merkwürdige Ausnahme entdeckt, welche zu weiteren Studien in derselben Richtung auffordert. Die Resultate meiner bisherigen Arbeit sind im Folgenden enthalten.

Lässt man Brom portionsweise auf rohes Bromtoluol (Gemisch von Ortho- und Para-Bromtoluol) im Verhältnisse der Molekulargewichte ohne Zusatz von Jod einwirken, so beginnt eine regelmässige Entwicklung von Bromwasserstoffsäure, und das Gemisch entfärbt sich nach einiger Zeit vollkommen. Die Reaktion geht langsam im zerstreuten Tageslichte von Statten, viel rascher im direkten Sonnenlichte. Bevor man noch $^3/_4$ der berechneten Brommenge hinzufügt, verwandelt sich das bis dahin flüssige Reaktionsprodukt in einen Krystallbrei, so dass es zweckmässig ist das Produkt durch lauwarmes Wasser im flüssigen Zustande zu erhalten, um die Einwirkung gleichmässig zu Ende zu führen. Lässt man das so erhaltene Produkt einige Stunden stehen, so scheidet sich daraus eine bedeutende Menge des festen Körpers in Form von 3—4 cm langen Krystallnadeln aus, und aus dem abgegossenen flüssigen Antheile kann man durch Abkühlung in einer Kältemischung noch einen Theil desselben gewinnen. Ein zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol genügt, um das Produkt in vollkommen reinem Zustande zu erhalten. Dasselbe Produkt entsteht auch durch direkte Einwirkung von 2 Molekülen Brom auf 1 Molekül Toluol, die Ausbeute ist aber dabei minder befriedigend. Es greift die Augen und die

Schleimhäute stark an, schmilzt bei 61—62° C. und die Zusammensetzung desselben entspricht infolge einer Analyse der Formel $C_7H_6Br_2$:

	Gefunden	Berechnet
Br	63.83	64.00 pCt.

Es lag nun der Gedanke nahe, dass der nach der beschriebenen Methode dargestellte Körper identisch ist mit Jackson's Parabrombenzylbromid, welches durch Einwirkung von Brom auf siedendes Parabromtoluol erhalten wurde, da es sich aber dabei um die Mitwirkung der Wärme handelte, so habe ich den Versuch unter sorgfältiger Abkühlung des Bromtoluols mit eiskaltem Wasser wiederholt. Die Reaktion verlief dabei ebenfalls in der beschriebenen Richtung.

Um die Constitution des in Rede stehenden Körpers zu ermitteln, habe ich Brom auf reines Parabromtoluol im Verhältnisse der Molekulargewichte einwirken lassen, und zwar sowohl auf geschmolzenes Parabromtoluol bei 29° C., als auch auf eine kalt gehaltene Lösung desselben in Chloroform. In beiden Fällen bildete sich derselbe feste Körper vom Schmelzpunkt 61° C., es war also hiermit die Parastellung des einen Bromatoms bewiesen. Ich muss auch hervorheben, dass bei Anwendung reinen Parabromtoluols die Reaktion fast quantitativ verläuft. Der chemische Ort des anderen Bromatoms ergiebt sich aus folgenden Beobachtungen:

1. Bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure liefert der genannte Körper wesentlich Parabrombenzoësäure (beobachteter Schmelzpunkt 240° C.).

2. Eine alkoholische Lösung desselben giebt mit Silbernitrat einen Niederschlag von Bromsilber.

3. Beim Kochen mit Natriumacetat in alkoholischer Lösung liefert er Essigsäureparabrombenzylester, unter Ausscheidung von Bromnatrium.

4. Bei längerem Kochen mit Wasser liefert er Parabrombenzylalkohol vom Schmelzpunkt 77.0—77.5 C°. Eine Analyse des letztgenannten Körpers ergab:

42.73 pCt. Brom, anstatt 42.78 pCt., berechnet für C_7H_7OBr.

Ich habe übrigens alle genannten Eigenschaften des in Rede stehenden Körpers mit den Eigenschaften des nach Jackson's Methode dargestellten Parabrombenzylbromids verglichen, und eine vollkommene Uebereinstimmung gefunden. Den anfänglich für den Parabrombenzylalkohol angegebenen Schmelzpunkt von 69° C. hat auch Jackson nachträglich auf 77° C. corrigirt (diese Berichte XV, 363).

Es unterliegt hiermit keinem Zweifel, dass der nach der genannten Methode dargestellte Körper Parabrombenzylbromid ist. Die beschriebene Darstellungsweise desselben liefert eine sehr befriedigende Ausbeute und ein reines Produkt, man vermeidet dabei das umständ-

liche Verfahren der Einwirkung in der Siedetemperatur, wozu Jackson nur ganz kleine Portionen rohen Bromtoluols (etwa 15 g) auf einmal anzuwenden empfiehlt. Die Destillation mit Wasserdämpfen, ohne welche man bei der Jackson'schen Methode niemals ein ganz reines Produkt bekommt, und wobei auch ein beträchtlicher Theil desselben in den Parabrombenzylalkohol übergeführt wird, ist hier ganz unnöthig. Ich will hier noch die Bemerkung machen, dass das Parabrombenzylbromid noch vor Jackson's Arbeiten in den Händen der Chemiker war; Jannasch bemerkt nämlich in der Fussnote, Ann. Chem. Pharm. 176, 288, dass bei der Einwirkung von 2 Molekülen Brom auf 1 Molekül Toluol, ohne Gegenwart von Jod und an der Sonne, sich ein bei 250—270° C. unter theilweiser Zersetzung siedendes, stark die Augen angreifendes Produkt bildet, welches aus Alkohol in langen Prismen krystallisirt und bei 63° C. schmilzt. Wie leicht sich übrigens das Parabrombenzylbromid bildet, möge hier noch ein Beispiel angeführt werden; ich habe nämlich aus einem bei 0° C. dargestellten Einwirkungsprodukte von 172 g Brom auf 100 g Toluol, wo also Brom in einer sogar zur Bildung monosubstituirter Toluole unzureichenden Menge vorhanden war, 4 g Parabrombenzylbromid isolirt, während gegen 11 g Toluol noch unangegriffen blieben. Die Ursache des starken, die Augen und die Schleimhäute angreifenden Geruches, welcher beim Behandeln von Toluol mit 1 Molekül Brom auftritt, ist also grösstentheils in der Bildung des Parabrombenzylbromids zu suchen, wiewohl auch, wie man es entsprechend dem Gesetze Maxwell's, welcher wahrscheinlich auch für flüssige Körper giltig ist, anzunehmen pflegt, sich dabei etwas Benzylbromid bilden kann.

Um die angeführte Abweichung von dem Beilstein'schen Reaktionsprinzip, sowie von der Gesetzmässigkeit Jackson's und Field's zu deuten, mögen mir hier noch einige theoretische Betrachtungen erlaubt sein. Es wurde nämlich schon darauf hingewiesen, dass zwei Bromatome bei der Einwirkung auf aromatische Kohlenwasserstoffe sich gegenseitig abstossen. Beispielsweise zeigte V. Meyer, dass beim Behandeln von Brombenzol mit Brom Paradibrombenzol entsteht; Wroblewski, dass beim Bromiren des Metabromtoluols Paradibromtoluol sich bildet; Jannasch, dass beim Behandeln des Paraxylols mit 2 Mol. Brom die zwei in den Benzolkern eintretenden Bromatome ebenfalls gegenseitig die Parastellung annehmen. Limpricht folgert wiederum aus dem Verhalten der Amidobenzolsulfonsäuren gegen Brom, dass jedes neu eintretende Bromatom zum vorhandenen die Metastellung annimmt und die abstossende Kraft der Bromatome ist dabei so gross, dass, wenn bereits für das dritte eintretende Bromatom keine Metastelle mehr frei ist, sogar der Schwefelsäurerest eliminirt wird. Als Ursache des angeführten, abweichenden Verhaltens des Parabromtoluols gegen Brom wäre also die abstossende Kraft des schon an der

Parastelle vorhandenen Bromatoms zu betrachten, welche das andere eintretende Bromatom sogar in die Seitenkette versetzt und auf diese Weise dieselbe Wirkung ausübt, wie die Wärme. Das Verhalten des Parabromtoluols gegen Brom steht aber auch mit den Nölting'schen Gesetzen nicht im Einklang. Wenn nämlich in ein Diderivat C_6H_4AB ein Körper C eintritt, so üben nach Nölting, wenn A weder OH noch NH_2 ist, A und B gleichzeitig den orientirenden Einfluss auf C aus, wenn AB = 1.2 oder = 1.4 war. Ist AB 1.4, wie eben beim Parabromtoluol, so sollte die neu eintretende Gruppe nach 2 gehen, also die Orthostellung zur Methylgruppe annehmen. Hier ist aber im Gegentheil der prädominirende Einfluss des Bromatoms so stark, dass die Methylgruppe sich an demselben garnicht betheiligt und dass in ihr sogar ein Wasserstoffatom durch das neu eintretende Bromatom substituirt wird. Die Ursache dieses Verhaltens ist wohl auch in der stark abstossenden Kraft des an der Parastelle sich befindenden Bromatoms zu suchen.

Andere Arbeiten in der angedeuteten Richtung werde ich unternehmen und vor Allem das Verhalten des Parabromäthylbenzols sowie des Paranitrotoluols gegen Brom untersuchen.

Lemberg in Galizien, Universitätslaboratorium des Professors Radziszewski.

---

628. O. Fischer und E. Täuber: Zur Kenntniss des Flavanilins.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 17. December.)

Die bisherigen Untersuchungen über das Flavanilin[1]) ergaben bezüglich der Constitution dieses Körpers insofern positive Anhaltspunkte, als es durch Oxydationsversuche mit dem aus Flavanilin auf bekannte Weise erhaltenen Flavenol nachzuweisen gelang, dass jenes einer neuen Klasse von Chinolinfarbstoffen angehört.

Das Flavenol lässt sich nämlich durch Oxydationsmittel, wie früher beschrieben, in eine Lepidincarbonsäure umwandeln, die durch weitere Oxydation eine Tricarbonsäure des Picolins giebt.

In der zweiten Abhandlung wurde ferner bereits die Vermuthung ausgesprochen, dass es gelingen werde, die Picolintricarbonsäure weiter zu oxydiren.

[1]) Diese Berichte XV, 1500 und XVI, 68.

Wir haben nun nochmals die durch Oxydation des Flavenols entstehenden Carbonsäuren untersucht, und gefunden, dass in der That als Endprodukt eine Tetracarbonsäure des Pyridins entsteht, welche sich mit der von R. Michael[1]) auf anderem Wege (aus Collidincarbonsäure) erhaltenen identisch erwies.

Picolintricarbonsäure. Zur Darstellung dieser Säure aus Flavenol verfährt man wie früher beschrieben, indem man 9 Moleküle Kaliumpermanganat auf 1 Molekül Flavenol zur Anwendung bringt.[2]) Die Oxydation von 30 g Flavenol nahm circa 3 Tage in Anspruch. Ausser der Picolintricarbonsäure konnten wir erhebliche Mengen Oxalsäure nachweisen.

Zur Ergänzung der früheren kurzen Beschreibung wollen wir noch folgende Beobachtungen anführen:

Was zunächst den Schmelzpunkt anbetrifft, so ist es schwer, denselben genau zu bestimmen. Die Säure sintert bei 230° zusammen, schmilzt vollständig bei 232° und zersetzt sich bei 236° unter starker Kohlensäureentwicklung, nachdem sie schon von 190° und namentlich von 210° an eine dunkle Färbung angenommen hat.

Die wässrige, nicht allzu verdünnte Lösung der freien Säure giebt mit Eisenvitriollösung die schon früher angeführte braunrothe Färbung; in sehr starker Verdünnung tritt nur eine Gelbfärbung ein. Durch öfteres Umkrystallisiren wurde keine Abnahme der Reaktion bewirkt, ein Zeichen, dass diese der Säure eigenthümlich ist.

Das Ammoniumsalz der Picolintricarbonsäure giebt folgende Reaktionen:

Calciumchlorid erzeugt in der concentrirten Lösung des Ammoniaksalzes einen weissen Niederschlag, der, einmal abgeschieden, auch in viel kochendem Wasser nicht gelöst wird. Wendet man hingegen eine stark verdünnte Lösung des Ammonsalzes an, so entsteht durch Chlorcalcium keine Fällung. Durch Concentriren lässt sich auch hier der Niederschlag erhalten. Dies eigenthümliche Verhalten theilt die Picolintricarbonsäure mit der Malonsäure.

Baryumchlorid verhält sich ähnlich.

Kupfersulfat und Acetat geben zum Unterschied von der später beschriebenen Pyridintetracarbonsäure keine Fällung.

Die Picolintricarbonsäure aus Flavenol ist sicherlich identisch mit der schon erwähnten aus Collidinmonocarbonsäure von Michael erhaltenen, wenn auch noch einzelne unwesentliche Differenzen zu bestehen scheinen; denn bei weiterer Oxydation liefern beide dieselbe.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 225, 142.

[2]) In der früheren Abhandlung steht irrthümlich 9 Theile statt 9 Moleküle.

Pyridintetracarbonsäure. Dieselbe wurde in folgender Weise direkt aus Flavenol dargestellt:

Flavenol wurde in wenig verdünnter Natronlauge gelöst und mit 11 Mol. Kaliumpermanganat in 5procentiger, wässriger Lösung oxydirt. Die Einwirkung verläuft zuletzt sehr träge, so dass man zur Beendigung der Reaktion tagelang auf dem Wasserbade erhitzen muss. Das vom Manganniederschlage befreite Filtrat wurde mit verdünnter Salpetersäure neutralisirt, ein wenig eingeengt und mit Bleinitrat gefällt, der Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zerlegt und die so resultirende Säure zur Befreiung von gebildeter Oxalsäure mit Chlorcalcium versetzt. Zur vollständigen Reindarstellung verwandelt man die Säure nun zweckmässig mittelst Kupferacetatlösung in das schwer lösliche, charakteristische Kupfersalz. Engt man die durch Schwefelwasserstoff vom Kupfer befreite, wässrige Lösung der Säure ein, so bleibt ein Syrup zurück, der beim Erkalten zu feinen Nädelchen erstarrt. Die so erhaltene Säure enthält Krystallwasser, welches sie erst nach tagelangem Erwärmen auf 115° vollständig verliert. Die Elementaranalyse ergab dann folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_5NO_8$
C	42.47	42.35 pCt.
H	2.38	1.96 »

Die nur bei Wasserbadtemperatur getrocknete Säure schmilzt bei 187°, während die vollständig vom Wasser befreite Säure erst bei 227° unter Schwärzung und starker Kohlensäureentwickelung schmilzt.

Michael giebt als Schmelzpunkt 188° an; wahrscheinlich war also die zu dieser Bestimmung benutzte Säure noch nicht ganz wasserfrei.

Die freie Säure in wässriger Lösung giebt folgende Reaktionen:

Mit Chlorcalcium entsteht erst nach einiger Zeit eine schwache Fällung.

Chlorbaryum giebt sofort einen starken, weissen Niederschlag.

Eisenvitriollösung färbt dieselbe intensiv kirschroth. Durch Essigsäure wird die Färbung wenig verändert.

Ueberschüssiges Eisenchlorid erzeugt eine schmutzig weisse, amorphe Fällung.

Mit Kupfersalzen entsteht eine hellgrüne Fällung, die in Essigsäure selbst beim Kochen unlöslich ist.

Das durch Fällen des pyridintetracarbonsauren Ammoniums mit Silbernitrat erhaltene Silbersalz ist ein weisser, etwas lichtempfindlicher Niederschlag. Derselbe zersetzt sich beim Erhitzen plötzlich unter starkem Anschwellen in der von Michael beschriebenen Weise.

Die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz gab einen auf die Formel $C_9HAg_4NO_8 + H_2O$ berechneten Silbergehalt.

	Gefunden	Ber. für $C_9HAg_4NO_8 + H_2O$
Ag	61.33	61.62 pCt.

Das Baryumsalz wurde ebenfalls analysirt. Es ist sehr schwer, dasselbe wasserfrei zu erhalten, denn selbst das bei 170° getrocknete Salz enthält, wie die Baryumbestimmung und auch die unten angeführte Elementaranalyse zeigt, immer noch 1 Mol. Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_9H\,Ba_2NO_8 + H_2O$
Ba	50.77	50.46 pCt.

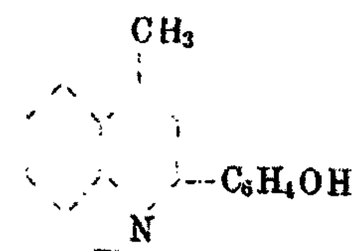
Bei der Elementaranalyse zeigte sich im Chlorcalciumrohr ein Beschlag von Wasser, bevor noch die Substanz ihre rein weisse Farbe irgendwie geändert hatte, ein Zeichen, dass erst jetzt das letzte Molekül Wasser abgespalten war. Die Verbrennung wurde daher unterbrochen und das Chlorcalciumrohr noch einmal gewogen; die Gewichtszunahme betrug 3.1 pCt. der angewandten Substanz, der theoretische Wassergehalt der Verbindung ist 3.3 pCt.

Die Analyse der auf die beschriebene Weise wasserfrei erhaltenen Substanz ergab folgendes Resultat:

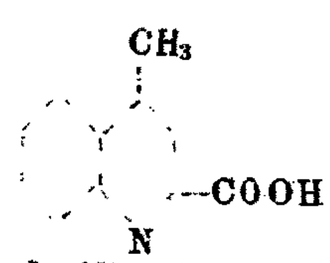
	Gefunden	Ber. für $C_9H\,Ba_2NO_8$
C	20.63	20.57 pCt.
H	0.33	0.19 »
Ba	52.00	52.50 »

Hiernach ist nicht mehr zu zweifeln, dass sowohl die Picolintricarbonsäure wie auch die Pyridintetracarbonsäure identisch sind mit den von Michael beschriebenen beiden Säuren.

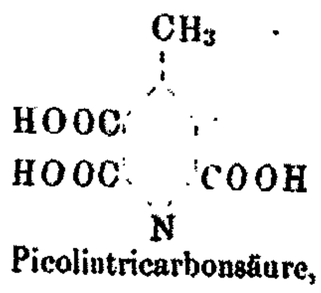
Durch vorliegende Untersuchungen werden also die schon früher über die Constitution des Flavanilins ausgesprochenen Ansichten weiter bestätigt. Dadurch ist dann auch die Stellung der Carboxylgruppen in den von Michael erhaltenen Säuren bestimmt:



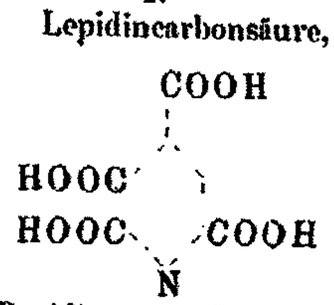
Flavenol,



Lepidincarbonsäure,



Picolintricarbonsäure,



Pyridintetracarbonsäure.

Eine ausführliche Darlegung der über das Flavanilin erhaltenen Resultate wird demnächst an anderer Stelle erscheinen.

629. Hugo Schiff: Darstellung von Asparaginsäure.

(Eingegangen am 20. December.)

Der unverhältnissmässig hohe Preis der Asparaginsäure (450 ℳ per Kilogramm) im Vergleich zu dem geringen (etwa 60 ℳ) des Asparagins kann nur darin begründet sein, dass man nach den gewöhnlichen Methoden und nach der Art, wie dieselben zur Anwendung gelangen, nur eine relativ geringe Ausbeute erzielt. Während man aus krystallisirtem, ein Molekül Wasser enthaltendem Aspagarin theoretisch 88.6 pCt. Aspagarinsäure erhalten sollte, schwankt die Ausbeute je nach Umständen zwischen 25 und 50 pCt. Bei Anwendung der Zersetzung des Asparagins mittelst Kali oder Baryt bedarf es ausserdem eines öfteren Umkrystallisirens, um eine aschenfreie Asparaginsäure zu erhalten.

Der Grund der geringen Ausbeute liegt nicht etwa in einer anderweitigen Zersetzung des Asparagins oder der Säure. Letztere ist sehr stabil und verträgt längeres Kochen mit verdünnten Alkalien oder Säuren, ohne sich im Mindesten zu zersetzen. Die Säure ist in der That in den Mutterlaugen vorhanden, aber durch Eindampfen kann nur eine geringe Menge krystallisirt erhalten werden; der Rest verbleibt in der syrupösen Mutterlauge.

Wenn nun die Asparaginsäure in Salzlösungen so sehr viel löslicher ist als in Wasser und um so mehr, je concentrirter dieselben sind, dann war der Versuch angezeigt, die Salzlösung möglichst zu vermindern. Daraufhin liess ich nun versuchen, salzsaures Asparagin mit genau der theoretisch nöthigen Menge von Salzsäure in Salmiak und salzsaure Asparaginsäure zu verwandeln und dann letztere Verbindung durch die genau nöthige Menge von Ammoniak zu ersetzen. Die Concentration der Salzsäure war dabei der Art zu wählen, dass beim Kochen am Rückflusskühler keine Salzsäure entweiche und schliesslich keine zu concentrirte Salmiaklösung entstehe. Das Resultat entsprach vollkommen meinen Erwartungen.

Käufliche, reine Salzsäure wurde mit ihrem doppelten Volum Wasser verdünnt, so dass die entstehende Säure

0.11925 g Salzsäure im Cubikcentimeter

enthält. Auf dieselbe wurde reines Ammoniak so titrirt, dass dasselbe

0.05554 g Ammoniak im Cubikcentimeter

anzeigte, so dass gleiche Volume beider Flüssigkeiten sich genau sättigten.

In 100 g gepulverten Asparagins werden in einem Kolben mit 408 ccm dieser Salzsäure (= 2 Salzsäure) übergossen, am Rückflusskühler allmählich zum Kochen erhitzt und 2 bis 3 Stunden im Kochen erhalten. Bei den ersten Versuchen ergab vorgelegte Lakmus-

tinktur, dass keine Salzsäure entwich. In der That wird sogleich die Hälfte der Salzsäure zur Bildung von salzsaurem Asparagin verbraucht und hierdurch die Lösung des Asparagins wesentlich beschleunigt. Das zweite Molekül Salzsäure gelangt aber ebenfalls rasch zur Wirkung, so dass von der sehr verdünnt gewordenen Salzsäure nichts zum Entweichen kann. — In die abgekühlte Flüssigkeit lässt man unter Umschütteln 204 ccm (= 1 Molekül) obiger Ammoniakflüssigkeit einfliessen. Im Verlauf mehrerer Stunden scheidet sich dann die Asparaginsäure in farblosen Kryställchen ab. Man sammelt mittelst der Pumpe, saugt die Mutterlauge möglichst ab, wäscht mit einer geringen Menge kalten Wassers nach und krystallisirt ein Mal aus der geringsten Menge kochenden Wassers um. Aus 100 Theilen krystallisirten Asparagins erhält man in dieser Weise 80—82 Theile Asparaginsäure, also mindestens 90 pCt. der theoretischen Menge. In einem Tage können so mehrere Kilogramme Asparaginsäure bereitet werden. Als Nebenprodukt erhält man reinen Salmiak, welcher heute, wo der Salmiak des Handels öfters schwer abscheidbare Verunreinigungen (z. B. Magnesia) enthält, immerhin einigen Werth hat.

Es ist keineswegs nöthig, dass die Salzsäure und das Ammoniak genau obigen Concentrationen entsprechen, wenn sie sich nur nach bekannten Volumen genau sättigen. Uebrigens sollten beide Flüssigkeiten nicht concentrirter und eher noch etwas verdünnter sein, als oben angegeben (etwa dreifach-normale Säure entsprechend 109.5 g HCl im Liter). Diese Concentration ist derart gewählt, dass eine etwa 11 procentige Salmiaklösung entsteht. In etwa 75 g dieser Lösung bleibt 1 g Asparaginsäure gelöst. Wird diese Lösung concentrirt, so scheidet sich nur noch sehr wenig oder, je nach Reinheit des Aspagarins, auch wohl gar keine Asparaginsäure mehr ab. Die Löslichkeit der Asparaginsäure nimmt nämlich mit der Concentration der Salmiaklösung zu. Nach direkten Versuchen löst sich bei 13° ein Theil Asparaginsäure in etwa 55 Theilen Wasser, wenn man demselben 18 Theile Salmiak zusetzt. Nach den Bestimmungen von Guareschi (Gazz. chim. 1876, 388) löst sich aber ein Theil Asparaginsäure bei 13° erst in etwa 245 Theilen reinen Wassers. Es wäre nicht unwahrscheinlich, dass sich die Asparaginsäure bei ihrer doppelten Funktion als Säure und Base in die Bestandtheile des Salmiaks theilte und sich ein, je nach der Wassermenge, veränderliches Gleichgewicht zwischen Salmiak, Ammoniumaspartat und Asparaginsäurehydrochlorid herstellte.

Auch in den wässrigen Lösungen von Chlorkalium oder Chlornatrium ist die Asparaginsäure viel löslicher als in reinem Wasser. Bezüglich einer oben in Betreff des Aschengehalts gemachten Bemerkung habe ich noch auszuführen, dass eine nach dem beschriebenen Verfahren dargestellte aschenfreie Asparaginsäure, zuerst aus verdünnter Lösung von Chlorkalium und dann zwei Mal aus Wasser um-

krystallisirt, sich immer noch nicht aschenfrei zeigte. Fixe Basen sollten also bei der Darstellung der Asparaginsäure völlig ausgeschlossen werden.

Kupferaspartat ist in kaltem Wasser nur sehr wenig löslich. Dennoch giebt die Lösung der Säure in Salmiaklösung mit Kupferacetat keinen Niederschlag, auch selbst dann nicht, wenn die Lösung durch Eindampfen concentrirt wird. Die Ursache liegt wohl zum Theil auch darin, dass Kupferacetat sich mit Salmiak partiell zu Kupferchlorid umsetzt. Wenn man aber auch die in der Salmiaklösung verbleibenden wenigen Gramme verloren giebt, so ist die beschriebene Methode der Darstellung von Asparaginsäure immer noch weit vortheilhafter als irgend welche andere, und der Verkaufspreis der nach derselben gewonnenen Asparaginsäure sollte 100—110 ℳ per Kilogramm, also den vierten Theil des jetzigen, keineswegs übersteigen.

Florenz, Universitätslaboratorium.

---

630. J. Wieland: Hrn. Classen zur Antwort.

(Eingegangen am 28. November.)

In Heft 12 dieser Berichte S. 1611 habe ich einige elektrolytische Methoden des Hrn. Classen einer Kritik unterzogen, die von Hrn. Classen (diese Berichte Heft 15, S. 2351) eine Beantwortung erfahren hat. Diese Beantwortung des Hrn. Classen hat mich indess von der Brauchbarkeit beregter Methoden nicht überzeugen können, ich sehe mich im Gegentheile veranlasst, im Interesse meiner Fachgenossen, denen ich die mir erwachsene Zeitversäumniss bei Befolgung dieser Methoden ersparen möchte, meine Kritik ausführlicher und durch Zahlenbelege zu begründen.

Was zunächst die Trennung von Eisen und Mangan anbelangt, so habe ich nicht, wie Hr. Classen vermuthet, oxalsaures Kali allein, sondern, seinen anfänglichen Vorschriften entsprechend, erst oxalsaures Ammon allein, später beide Salze zusammen in grossem und kleinem Ueberschusse angewendet; das Mangansuperoxyd enthielt aber unter allen Verhältnissen beträchtliche Mengen von Eisen.

Eisen angewendet	Mangan angewendet	Eisen gefunden	Differenz
0.1112	0.1431	0.1098	0.0014 = 1.3 pCt.
0.1115	0.1431	0.1140	0.0015 = 1.3 »
0.1115	0.0580	0.1144	0.0011 = 0.9 »
0.1470	0.0290	0.1448	0.0022 = 1.5 »
0.1470	0.0145	0.1450	0.0020 = 1.3 »
0.1115	0.0116	0.1130	0.0025 = 2.2 »

Hr. Classen will diese schlechten Resultate auf die grosse Stärke der Ströme schieben, die ich angewendet habe. Ich habe jedoch nicht, wie Hr. Classen ohne jeden Anhaltspunkt glauben machen will, nur starke Ströme angewendet, sondern bin successive von schwachen zu starken Strömen übergegangen. Ich habe anfangs 2 Bunsen'sche Elemente benutzt und erst dann, als alle Versuche erfolglos blieben, stärkere Ströme verwendet. Hr. Classen beruft sich auf eine frühere Mittheilung (diese Berichte XIV, 1631), in welcher er zwei Bunsen-sche Elemente für ausreichend hält, vergisst aber, dass er später empfiehlt (diese Berichte XIV, 2772), die Elektrolyse mit zwei Bunsen-schen Elementen (grossen Formats) zwar einzuleiten, dann aber den Strom bei Beginn des Ausfallens von Mangansuperoxyd durch weitere Einschaltung von 1—2 Bunsen'schen Elementen zu verstärken. Ich handelte daher genau nach Hrn. Classen's Vorschrift, indem ich zur Einleitung der Elektrolyse 3 kleine Bunsen'sche Elemente verwandte und dann zur Verstärkung des Stromes 1 – 2 Bunsen'sche Elemente einschaltete. Erst dann, als auch diese Versuche kein günstigeres Resultat ergaben, schritt ich zur Verwendung noch stärkerer Ströme.

Ich wiederhole übrigens hier meinen Vorwurf, dass Hr. Classen nie eine genaue Angabe über Stromstärken macht. Ich glaube wenigstens nicht, dass Ausdrücke, wie »starker oder schwacher Strom, ein oder zwei Bunsen'sche Elemente«, unseren modernen Anforderungen einer Maassangabe entsprechen. [1])

Die Trennung von Eisen und Aluminium ergab stets einen etwas zu hohen Gehalt an Eisen, da auch etwas Aluminium am negativen Pol mit dem Eisen ausfällt.

Eisen angewendet	Aluminium angewendet	Eisen gefunden	Differenz
0.1006	0.01	0.1009	+ 0.3 pCt.
0.1006	0.025	0.1010	+ 0.4 »
0 1006	0.05	0.1020	+ 1.4 »

Hr. Classen glaubt nun, ich hätte wieder 3—8 Elemente angewandt und so lange elektrolysirt, bis sich auch etwas Thonerde fest auf der Platinschale abgelagert habe. Hrn. Classens Voraussetzungen sind jedoch falsch. Für's erste verwandte ich nur 2—3 Bunsen'sche Ele-

[1]) Seit meiner Publikation hat übrigens Hr. Classen zu meiner Freude in seine Leitung ein Galvanometer eingeschaltet und giebt nun, wie ich, die Stromstärke in Ampère oder wenigstens Cubikcentimeter Knallgas an.

mente und für's zweite war an dem gefällten Eisen keine Spur festsitzender Thonerde sichtbar. Dass der Aluminiumgehalt desselben nicht etwa davon herrührt, dass die Elektrolyse zu lange fortgesetzt wurde, beweist der Versuch, dass sich das Eisen auch dann aluminiumhaltig erwies, wenn die Elektrolyse noch vor vollständiger Fällung des Eisens abgebrochen wurde. Hr. Classen bemerkt zu meiner Angabe: »Hr. Wieland hat hiermit eine neue Entdeckung, die Ausscheidung von Aluminium am negativen Pol, durch Elektrolyse von oxalsaurem Aluminiumdoppelsalz gemacht.« Ich wiederhole indess, dass sich nicht nur unter diesen Verhältnissen, sondern auch bei der Elektrolyse von reinem Ammoniakalaun (bei Zusatz von oxalsaurem Ammon) das Aluminium sich als metallglänzender, festhaftender Beschlag abgesetzt hat. Die Erscheinung tritt, wie Hr. Kiliani nachgewiesen hat, bei Verwendung von schwefelsaurer Thonerde mit einer Dynamomaschine noch schöner zu Tage. Ich kann indess die Priorität für diese Beobachtung nicht einmal für mich in Anspruch nehmen, da Hr. Joh. Braun (was Hr. Classen, der doch die Elektrolyse als seine Domäne zu betrachten scheint, merkwürdiger Weise entgangen ist) schon im December vorigen Jahres diese Beobachtung unter ähnlichen Verhältnissen gemacht und eine darauf gegründete Herstellung von Aluminium sogar zu Patent angemeldet hat! [1])

Dass das Plus in dem gefundenen Eisen wirklich von Aluminium herrührt, wird noch dadurch bewiesen, dass sich Eisen in dem abgeschiedenen Aluminiumhydroxyd wiederfindet. So enthielt das abgeschiedene Aluminiumhydroxyd bei Analyse 2. 0.8 pCt., bei Analyse 3. 1.5 pCt., der angewendeten Eisenmenge. Aus diesen Zahlen ergiebt sich auch, dass der Fehler dieser Eisenbestimmungen grösser wird, je mehr Aluminium in der Eisenaluminiummischung vorhanden war. In Schlackenanalysen von 30—56 pCt. Eisengehalt gegen 0.86—8.1 pCt. Aluminiumgehalt, wie sie Hr. Classen anführt, werden daher die Fehler am wenigsten zu Tage treten. Es kann sogar ein scheinbar gutes Resultat erhalten werden, wenn das Minus an Eisen durch das Plus des mitgefällten Aluminiums zufällig compensirt wird.

Auch die Bestimmung des Mangans hat trotz des Widerspruches des Hrn. Classen schlechte Resultate geliefert.

1. Das Mangansuperoxyd war stets kalihaltig. Zum Nachweis desselben braucht man keinen Spektralapparat, die alkalische Reaktion und die durch ein Kobaltglas beobachtete Flammenfärbung ist deutlich genug, um an der Anwesenheit des Alkalis nicht zweifeln zu können; dass das Mangansuperoxyd Alkali zurückhält, ist übrigens

[1]) Chem. Zeitg. 1884, No. 65, S. 1164. — Diese Berichte XV, 510.

nach den Versuchen von Volhard[1]) durchaus nicht überraschend. Nach seinen Erfahrungen fällt das Mangansuperoxyd selbst aus einer stark salpetersauren Lösung, welche Kobalt, Nickel, Zink, alkalische Erden, Alkalien enthält, nicht völlig frei von diesen Metallen; es wurden daher auch die von Gibbs, Schiel, H. Rose angegebenen Methoden zur Trennung des Mangans von diesen Metallen bereits verlassen.

2) Scheidet sich an der negativen Elektrode neben Mangansuperoxyd eine in Säuren unter Aufbrausen lösliche Verbindung ab. Hr. Classen sucht diese Beobachtung lächerlich zu machen, indem er sagt: »Hr. Wieland scheint also eine neue Manganverbindung, welche sich an der negativen Elektrode abscheidet und sich unter Aufbrausen löst, entdeckt zu haben.« Diese Manganverbindung entsteht aber thatsächlich, wie ich mich wiederholt überzeugt habe, und sie ist nichts anderes als kohlensaures Mangan. Die Vorwürfe, die durch das Entstehen eines Beschlags an der negativen Elektrode der Methode erwachsen, weist Hr. Classen in der ihm eigenen Weise zurück. Er schreibt den Misserfolg meiner Unachtsamkeit zu, in der ich die Elektrolyse stundenlang ausser Acht gelassen und einen zu grossen Ueberschuss von Kaliumoxalat verwendet hätte; infolge dessen habe sich Mangansuperoxyd gemengt mit Kaliumhydrocarbonat an der negativen Elektrode abgeschieden. Seine Voraussetzungen treffen jedoch auch hier nicht zu; es entsteht, wie erwähnt, kein Kaliumhydrocarbonat, ich verwendete auch nur die von ihm selbst empfohlene Menge von Kaliumoxalat (3 g) und auch, als ich die Elektrolyse schon nach $^1/_4$ Stunde also lange vor vollständiger Fällung des Mangans abbrach, hatte sich Mangansuperoxyd neben Carbonat an der negativen Elektrode abgeschieden. Man ist in letzterem Falle genöthigt, diesen Beschlag wieder aufzulösen und auf andere Weise zu fällen; gewiss eine recht einfache Methode!

Aus Vorstehendem ergiebt sich wohl zur Genüge, dass ich die Methoden des Hrn. Classen nicht leichtfertig, sondern unter genauer Einhaltung seiner Vorschriften geprüft habe. Es wäre nun schwer zu begreifen, wie Hr. Classen und ich bei genauer Befolgung derselben Methode zu verschiedenen analytischen Resultaten kommen sollten. Dies ist aber nun gar nicht der Fall, denn meine Analysen stimmen nicht schlechter oder besser gesagt, ebenso schlecht mit der Theorie überein, als die des Hrn. Classen und ich hätte die Unbrauchbarkeit seiner Methode ebenso gut aus seinen eigenen Zahlenbelegen beweisen können.

Auf Seite 2354 (oben), wo er die Trennung von Eisen und Mangan mittheilt, veröffentlicht er Zahlen, welche bei den 4 Analysen sich nur

[1]) Ann. Chem. Pharm. 198, 358.

einmal der Theorie auf 0.2 pCt. nähern, dann aber sich um 0.4, 0.6, 0.9, ja sogar 5.4 pCt. von der Theorie entfernen. Seite 2355 enthält die Resultate von Analysen, bei welchen der Manganniederschlag zum Theil in Oxalsäure gelöst wurde[1]); in der ersten und dritten Reihe (Niederschlag nicht gelöst) nähern sich unter den 11 Analysen nur zwei der Theorie auf 0.2 pCt., die übrigen bleiben um 0.45, 0.6, 0.7, 0.7, 0.7, ja um 0.9, 1.0 und 1.2 pCt. hinter der Theorie zurück. Die zweite, vierte und fünfte Reihe (Manganniederschlag gelöst) enthält unter 32 Analysen Resultate mit den Differenzen 0.4, 0.6, 0.5, 0.4, 0.5, 0.6, 0.5, 0.9, 1.1, 1.0, 1.7, 1.3 pCt. Fast die Hälfte der Analysen ergab also gänzlich unbrauchbare Resultate und zwar sind diese auffällig schlechten Resultate nicht etwa nur von Schülern des Hrn. Classen, sondern von Hrn. Classen selbst erhalten worden, so z. B. entfernen sich die Zahlen der dritten Reihe, die Hr. Classen selbst erhalten hat, in den 3 Analysen um 0.7, 1.0, 1.2 pCt. von der Theorie; in der fünften Reihe finden sich unter vier Analysen zwei mit Differenzen von 1.7 und 1.3 pCt.

Freilich hütet sich Hr. Classen seine Zahlenbelege immer in Procenten anzugeben, wobei die Fehler in die Augen springen würden. Hr. Classen zieht es vor, nur die angewendeten und die gefundenen Gewichtsmengen anzugeben und erreicht dabei, dass die Differenz erst in der dritten Dezimale auftritt und dass der Fehler um so kleiner scheint, je weniger Substanz er anwendet. In Wirklichkeit ist natürlich das Umgekehrte der Fall.

Wenn man bedenkt, dass Hr. Classen als Beleganalysen doch nicht gerade die schlechtesten angegeben haben wird, so muss man sich höchlichst wundern, dass er Methoden mit solchen Beleganalysen sich zu empfehlen getraut!

München, Laboratorium der techn. Hochschule.

---

[1]) Hr. Classen scheint in dieser Beziehung jetzt anderer Ansicht geworden zu sein, denn er löst den Manganniederschlag auch bei Gegenwart geringer Manganmengen, nicht mehr wie früher, nur, wenn der Mangangehalt das Doppelte des Eisen beträgt (diese Berichte XIV, 1631).

631. J. Zimmermann und Albert Müller: Neue Synthese des Para-Rosanilins.

(Mittheilung aus dem Technologischen Institut der Universität Berlin.)

(Eingegangen am 21. December.)

Uebergiesst man 20 g (1 Mol.) Paranitrobenzylidenbromid, welches nach den Angaben von Wachendorff[1]) durch Einwirkung von Brom auf Paranitrotoluol leicht zu erhalten ist — es gelang uns innerhalb weniger Tage circa 120 g dieses Produktes darzustellen — mit 25 g (4 Mol.) Anilin, so bemerkt man bei langsamem und allmähligem Erhitzen in einem Oel- oder Metallbade zunächst Lösung und gleich darauf Ausscheidung eines in glänzenden Blättchen krystallisirenden Körpers, welcher das Anilid der Paranitrobenzyliden-Verbindung zu sein scheint; erhitzt man weiter, so findet bei 145° plötzlich energische Reaction statt, während welcher das Thermometer auf 200° steigt und man erhält eine als Fuchsinschmelze sich darstellende Masse. Das überschüssige Anilin wird mit Wasserdampf abgeblasen und die Farbschmelze mit Wasser ausgekocht. Auf diese Weise entstehen tief roth gefärbte Lösungen, welche Wolle und Seide prachtvoll karmoisinroth färben. Durch Eingiessen der tief gefärbten Lösungen in Ammoniak oder Natronlauge bildet sich ein fast farbloser Niederschlag, welcher, um ihn mit der Rosanilinbase zu identificiren mittels Zinkstaub und Salzsäure in die Reduktionsbase übergeführt wurde; diese Reduktionsbase zeigt alle Eigenschaften des Paraleukanilins. Beim Erhitzen ihres salzsauren Salzes an der Luft wird sie zum Theil wieder in Pararosanilin verwandelt, durch Chloranil wird sie ebenfalls zu Para-Rosanilin oxydirt, in Wasser ist sie schwer, in Alkohol leicht löslich, am besten krystallisirt sie aus Benzol, der Schmelzpunkt liegt nach unsern Beobachtungen bei 200° [Graebe[2]) giebt ungefähr 180° an]. Der in Wasser unlösliche Theil der Farbschmelze löst sich leicht in Alkohol und zeigt, beim Vergleich mit dem in Wasser löslichen, einen bläulichen Farbenton; es ist möglich, dass das überschüssige Anilin weiter auf Para-Rosanilin eingewirkt hat und so gleichzeitig phenylirte Rosaniline mit entstanden sind.

Diese Bildungsweise des Para-Rosanilins hat Aehnlichkeit mit der von O. Fischer und Ph. Greiff[3]) angegebenen Synthese des Paraleukanilins aus Paranitrobenzaldehyd, salzsaurem Anilin und Chlorzink, sowie mit derjenigen, welche die Darstellung von Nitroleukobasen des Triphenylmethans, seiner Homologen und ähnlicher Kohlenwasserstoffe

---

[1]) Wachendorff, Ann. Chem. Pharm. 185, 267.

[2]) Graebe, diese Berichte XII, 2242.

[3]) O. Fischer und Ph. Greiff, diese Berichte XIII, 669.

zum Zwecke hat, und welche den Inhalt eines Patentes [1]) der Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning bildet. Hiernach werden die Nitroleukobasen aus Anilin, Toluidin u. s. w. durch Behandlung dieser Basen mit Paranitrobenzylidenchlorid, Paranitrobenzylidenbromid bei Gegenwart eines Lösungsmittels, wie Ligroïn, Benzol, Alkohol u. s. w. im Wasserbade erhalten. Analoge Nitroleukobasen werden aus dem Paranitrobenzylidenanilid durch Erhitzen dieser Verbindung mit den Salzen der erwähnten Basen bei Gegenwart eines Lösungsmittels erhalten.

Um festzustellen, ob die oben genannte Farbstoffbildung mit dem Paranitrobenzylidenchlorid ebenso erfolgt, wie mit dem Bromid, haben wir versucht diesen Körper darzustellen. Das Paranitrobenzylidenchlorid, welches bisher noch nicht genau beschrieben worden ist, entsteht nach einer Patentangabe [2]) durch Behandeln von Paranitrotoluol bei 130—160° mit Chlor bis die berechnete Gewichtszunahme erfolgt ist. Es ist uns bisher noch nicht gelungen, nach dieser Vorschrift Paranitrobenzylidenchlorid zu erhalten, obgleich die berechnete Zunahme des Paranitrotoluols an Chlor erfolgt war, was jedoch erst bei Zusatz einer kleinen Menge Jod gelingt. Wir erhielten stets reichliche Mengen von Paranitrobenzoësäure und scheint uns dies eine gute Darstellungsmethode derselben zu sein. Auch durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Benzalchlorid haben wir ein krystallinisches Produkt noch nicht erhalten können. Wir hoffen jedoch, dass es uns nach einer der angedeuteten Methoden, vielleicht auch durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Paranitrobenzaldehyd — nach letzterer Methode wurde auch das Metanitrobenzalchlorid [3]) zuerst rein dargestellt — doch noch gelingen wird das gewünschte Paranitrobenzylidenchlorid zu erhalten. Inzwischen haben wir zur Aufklärung der Sache durch gütige Vermittelung des Hrn. Prof. Wichelhaus von den HHrn. Meister, Lucius und Brüning die Nitroleukobase erbeten und erhalten. Dieselbe lässt sich jedoch nicht durch einfaches Erhitzen in *p*-Rosanilin verwandeln. In der That lässt die Nebeneinanderstellung der Formeln:

$$C.H\begin{cases}C_6H_4NH_2\\C_6H_4NH_2\\C_6H_4NO_2\end{cases} \qquad C(OH)\begin{cases}C_6H_4NH_2\\C_6H_4NH_2\\C_6H_4NH_2\end{cases}$$

Nitrodiamidotriphenylmethan. Para-Rosanilin.

einen so einfachen Uebergang auch nicht erwarten. Ebenso wenig

[1]) Meister, Lucius und Brüning, D. P. 23784.
[2]) D. P. 24152.
[3]) Oskar Widmann, diese Berichte XIII, 677.

ist es vor der Hand möglich für die von uns beobachtete Synthese eine einzige Gleichung aufzustellen. Das Ganze bleibt daher weiter aufzuklären und sind wir mit den bezüglichen Versuchen beschäftigt.

---

632. Arthur Calm: Ueber eine Reaktion der Aldehyde.

(Eingegangen am 22. December.)

Die Aldehyde reagiren bekanntlich in mannigfacher Art mit organischen Amidoverbindungen. Hierbei entstehen Verbindungen von relativ einfacher, aber auch öfters von complicirterer Zusammensetzung. Die Einwirkung verläuft manchmal schon bei gewöhnlicher Temperatur, muss aber öfter durch Erwärmen eingeleitet werden *). In letzter Zeit ist nun das Verhalten zweier Substanzen, welche ebenfalls die Amidogruppe enthalten, gegenüber den Aldehyden studirt worden,

*) Besonders glatt reagiren die aromatischen Aldehyde mit Basen. Anilin liefert mit den aromatischen Aldehyden sogenannte Anilide. Man kennt solche vom Benzaldehyd (Laurent, Gerhardt)[1], *p*-Nitrobenzaldehyd (Lažarenko)[2], Salicylaldehyd (Schischkoff[3]; Schiff)[4] *p*-Oxybenzaldehyd (Herzfeld)[5], Anisaldehyd (Schiff)[6], Piperonal (Lorenz)[7], Gentisinaldehyd (Tiemann, Müller)[8], vom Orcyl- und Orcen-Aldehyd (Tiemann, Helkenberg)[9], *m*-Tolylaldehyd (Bornemann)[10] u. a. Die Reaktion verläuft im Sinne der allgemeinen Gleichung:

$$R.CH\boxed{O + H_2}NR_1 = H_2O + R.CH = NR_1.$$

Die Aldehyde der Fettreihe reagiren öfters mit 2 und 3 Molekülen der Basen Schiff[11].

$$R.CH\boxed{O + \begin{matrix} H|HNR_1 \\ H|HNR_1 \end{matrix}} = H_2O + RCH\begin{matrix} NHR_1 \\ NHR_1 \end{matrix}.$$

[1]) Jahresberichte 1850, 488.
[2]) Jahresberichte 1870, 760.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 104, 273.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 201, 250.
[5]) Diese Berichte X, 1221.
[6]) Ann. Chem. Pharm. 150. 196.
[7]) Diese Berichte XIV, 791.
[8]) Diese Berichte XIV, 1987.
[9]) Diese Berichte XII, 999.
[10]) Diese Berichte XVII, 1468.
[11]) Annal. Spl. 3, 343 und 5, 129, ferner Ann. Chem. Pharm. 140, 96; 150, 194; 210, 120.

nämlich von Prof. V. Meyer [1]), das Hydroxylamin und das Phenylhydrazin von E. Fischer [2]). Beide genannte Substanzen reagiren schon in der Kälte in glatter Weise mit den Aldehyden. Hydroxylamin liefert mit den Aldehyden die Aldoxime (Petraczek; Westenberger [3])) und zwar nach folgender Gleichung:

$$R.CH\overline{O+H_2}NOH = H_2O + R.CH = N.OH.$$

Phenylhydrazin reagirt nach folgender analoger Gleichung:

$$R.CH\overline{O+H_2}N.NHC_6H_5 = H_2O + R.CH = N.NHC_6H_5.$$

Es schien mir von Interesse zu untersuchen, ob nicht auch anders zusammengesetzte Amide in glatter Weise mit den Aldehyden reagiren. Dies ist in der That der Fall. Ich habe zunächst das durch seine Reaktionsfähigkeit ausgezeichnete Amidodimethylanilin untersucht; indem ich mich hierbei von verschiedenen Gesichtspunkten — der Beziehung des Körpers zu den Diaminen [4]) einerseits, seinen Eigenschaften die zum Theil denen der Amidophenole [5]) parallel laufen — andrerseits, leiten liess. Dieser Körper reagirt sowohl mit fetten, wie mit aromatischen Aldehyden äusserst lebhaft.

Die Untersuchung wurde dadurch besonders einladend, dass sich die meisten der erhaltenen Produkte durch grosse Krystallisationsfähigkeit auszeichneten.

Um die Reaktion auszuführen, hat man nur nöthig den Aldehyd und die Paramidobase für sich oder in alkoholischer Lösung mit einander zu vermischen. Das Gemenge erwärmt sich alsbald ziemlich beträchtlich von selbst, und das gebildete Condensationsprodukt scheidet sich meist deutlich krystallinisch aus.

Ich erlaube mir heute der Gesellschaft den aus Benzaldehyd und Paramidodimethylanilin entstehenden Körper zu beschreiben, obgleich auch schon analysirte Verbindungen mit andern Aldehyden (Salicylaldehyd, Cuminol, Anisaldehyd u. a.) vorliegen. Ueber diese Körper, über welche ich gemeinschaftlich mit Herrn G. Nuth weiter arbeite, werde ich später berichten, und lasse vorläufig nur die Beschreibung des *p*-Benzylidenamidodimethylanilins folgen.

---

[1]) Diese Berichte XV, 1164, 1324, 1525 und XVI, 822.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 190, 131 und diese Berichte XV, 2252.

[3]) Diese Berichte XV, 2784 und XVI, 823 u. 2992.

[4]) Aldehydine (in der Orthoreihe).

[5]) Vergl. Ann. Chem. Pharm. 226, 240 u. a. a. O.

p-Benzylidenamidodimethylanilin (Benzyliden-p-Dimethylphenylendiamin).

$$C_{15}H_{16}N_2 = C_6H_4 \begin{cases} N = CH . C_6H_5 \\ N < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \end{cases}$$

Zur Darstellung des Körpers vermischt man gleiche Moleküle Benzaldehyd und Dimethylparaphenylendiamin; entweder direkt oder nachdem man die Base mit Alkohol verdünnt hat. Die Masse erwärmt sich und scheidet das nach der Gleichung:

$$C_6H_4 . \begin{cases} N < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \\ \underline{N\,|H_2 \qquad O|} \end{cases} + CHC_6H_5 = H_2O + C_6H_4 \begin{cases} N < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \\ N = CH . C_6H_5 \end{cases}$$

gebildete Benzylidenparadimethylphenylendiamin rasch krystallinisch blättrig aus. Die ganze Masse gesteht zu einem dicken Krystallbrei, welcher abgesaugt wird. Nach zweimaliger Krystallisation aus heissem Alkohol ist die Substanz rein.

Ihre Analyse bestätigte die obige Formel.

0.1393 g Substanz lieferten 0.0917 g Wasser entsprechend 0.010188 g Wasserstoff und 0.4112 g Kohlensäure entsprechend 0.11214 g Kohlenstoff.

0.0990 g Substanz lieferte 11.7 cbm Stickstoff bei 18° und 724 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
C_{15}	80.35	80.51 pCt.
H_{16}	7.15	7.31 »
N_2	12.50	12.85 »
	100.00	100.67 pCt.

Benzylidenamidodimethylanilin bildet schwach gelblich gefärbte glänzende Krystallblätter oder Nadeln vom Schmelzpunkte 93°. Die Substanz löst sich wenig in kaltem Alkohol, leichter in Aether und Benzol, ziemlich reichlich in warmem Alkohol oder Benzol. Durch starke wässerige Säuren wird sie unter Abscheidung von Benzaldehyd zersetzt.

Benzylidenamidodimethylanilin ist ebenso wie das Amidodimethylanilin eine zweisäurige schwache Base, welche sich mit 2 Molekülen Salzsäure etc. verbindet. Da die Base durch wässerige Salzsäure partiell zersetzt wird (Entwicklung von Bittermandelölgeruch) und das durch direktes Vermischen der Benzylidenverbindung mit Salzsäure erhaltene Salz im Exsiccator nur langsam fest wird, stellte ich das Chlorhydrat der Base durch Einleiten trockenen Chlorwasserstoffgases in die Aetherlösung der Base dar. Es schied sich sehr rasch ein

weisses flockiges Salz ab, dasselbe wurde nach dem Filtriren und Trocknen analysirt. Der Chlorgehalt entsprach der Formel:

$$C_{15}H_{16}N_2 . 2HCl.$$

0.2484 g Substanz lieferten 0.2060 g Chlorsilber entsprechend 0.05096 g Chlor. Ber. 23.91 Cl. Gef. 24.45.

Die Untersuchung wird, wie schon erwähnt, auf andere Aldehyde, aber auch auf Ketone und Chinone ausgedehnt; unnöthig ist wohl zu erwähnen, dass auch andere unsymmetrisch dialkylirte Diamine auf ihr Verhalten gegen diese Körper geprüft werden.

Zürich, im December 1884.

Laboratorium des Herrn Prof. V. Meyer.

---

633. E. Jahns: Ueber Eucalyptol.

(Eingegangen am 22. December.)

Nach der Untersuchung von Cloëz [1]) enthält das ätherische Oel der Blätter von Eucalyptus Globulus neben anderen, nicht näher charakterisirten Bestandtheilen hauptsächlich einen bei 170—178°, in reinem Zustande bei 175° siedenden Antheil, der von ihm als Eucalyptol bezeichnet wurde und dem er die Formel $C_{12}H_{20}O$ ertheilt. Zu wesentlich abweichenden Resultaten gelangten Faust und Homeyer. [2]) Sie fanden den bei 171—174° siedenden Theil ihres Oeles (nach ihrer Angabe von Eucalyptus Globulus) sauerstofffrei und wiesen nach, dass er aus einem Gemenge von Cymol mit einem Terpen bestand. Obwohl sie demnach offenbar ein von dem Cloëz'schen Eucalyptol völlig verschiedenes Produkt unter Händen hatten, das allein in Bezug auf den Siedepunkt mit jenem einige Aehnlichkeit besass, tragen sie doch kein Bedenken, dieses Kohlenwasserstoffgemenge mit dem über 8proc. Sauerstoff enthaltenden Cloëz'schen Körper für identisch zu halten. Weit näher, als eine solch' gezwungene Annahme, die ohne genügenden Grund erhebliche Fehler bei der Untersuchung von Cloëz voraussetzt, liegt die Vermuthung, dass die Differenz in der Zusammensetzung der Oele auf die ungleiche Abstammung derselben zurückzuführen ist. Gegen die Provenienz des

---

[1]) Compt. rend. (1870), 70, 687.

[2]) Diese Berichte VII, 63.

Cloëz'schen Oeles ist kein Einwand zu erheben, da er es selbst aus den frischen Blättern von Eucalyptus Globulus (bei Paris cultivirter junger Bäume) destillirt hatte, die Abkunft des von Faust und Homeyer untersuchten Oeles dagegen ist nicht mit der gleichen Sicherheit festgestellt. Ihr Material war, nach gefälliger Mittheilung des Herrn Dr. Faust, von einem Leipziger Drogenhause bezogen, das schwerlich im Stande gewesen sein dürfte, die Abstammung einer derartigen Handelswaare von einer bestimmten Eucalyptusart zu gewährleisten.

Die Untersuchung zuverlässig echten Oeles von Eucalyptus Globulus, das in der chemischen Fabrik von H. Trommsdorff in Erfurt aus den Blättern destillirt war, hat die Richtigkeit meiner Vermuthung bestätigt und den Beweis geliefert, dass die Arbeit von Faust und Homeyer jedenfalls nicht auf das Oel der angegebenen Eucalyptusart zu beziehen ist.

Das Trommsdorff'sche Oel war blassgelb, dünnflüssig, von campherartigem Geruch und besass ein specifisches Gewicht von 0.921 bei 15°. Der vorhandenen Angabe entsprechend destillirte der grösste Theil (etwa $^3/_4$) zwischen 170 und 180°, der nicht weiter berücksichtigte Rest bestand im wesentlichen aus hochsiedenden, zum Theil verharzten Terpenen und enthielt zugleich Spuren eines mit alkoholischem Eisenchlorid sich röthlich färbenden Phenols. Der theilweisen Oxydation von Terpenen verdankte auch wohl die geringe Menge Ameisensäure, von der die saure Reaktion der im Anfang übergehenden Wassertropfen herrührte, ihre Entstehung.

Der bei 170—180° siedende Antheil musste im wesentlichen aus Eucalyptol bestehen und es wurde nun weiter versucht, durch sehr oft wiederholte fraktionirte Destillation, die letzten Male über metallisches Natrium (das nur höchst unbedeutend einwirkte), diesen Körper in reinem Zustande zu gewinnen. Es stellte sich indessen bald heraus, dass man auf diese Weise nur sehr unvollkommen zum Ziele gelangte. Nicht besser war der Erfolg bei zwei Proben »Eucalyptol. puriss.«, die von Merck in Darmstadt und Schimmel u. Co. in Leipzig bezogen waren. Diese Präparate stellen den bei 170 bis 175° siedenden Theil des Oeles von Eucalyptus Globulus dar, sie erwiesen sich als identisch mit dem entsprechenden Antheile des authentischen Trommsdorff'schen Oeles und sind keineswegs, wie man aus der Handelsbezeichnung zu schliessen versucht ist, reine einheitliche Körper. Bei der Analyse der einzelnen Fraktionen wurde folgende Zusammensetzung gefunden:

	171—172°	173—174°	174—175°	175—178°
C	79.86	79.03	78.43	78.05 pCt.
H	11.64	11.56	11.55	11.67 «

Die hier in Betracht kommenden Verbindungen enthalten nach der Theorie:

	$C_{10}H_{18}O$	$C_{10}H_{16}$	$C_{12}H_{20}O$ Eucalyptol von Cloëz
C	77.92	88.24	80.0 pCt.
H	11.69	11.76	11.11 »

Wie die Vergleichung der theoretischen mit den experimentell gefundenen Zahlen lehrt, entspricht das bei 175—178° aufgefangene Destillat der Formel $C_{10}H_{18}O$, dem sich bei den niedriger siedenden Fraktionen ein Körper von höherem Kohlenstoffgehalte, aber gleichem Wasserstoffgehalte beigemengt findet. Sehr wahrscheinlich ist dies ein Terpen, dessen Siedepunkt dem des Eucalyptols so nahe liegt, dass eine Trennung durch fraktionirte Destillation nicht möglich ist. Bei einem bestimmten Mischungsverhältniss der beiden Gemengtheile, wie bei der Fraktion 171—172°, ergiebt die Analyse Zahlen, aus denen sich, von dem etwas höheren Wasserstoffgehalte abgesehen, die Cloëz'sche Formel, $C_{12}H_{20}O$, berechnen lässt; es liegt hier aber bestimmt ein Gemenge und nicht ein einheitlicher Körper vor, schon weil der Siedepunkt nicht völlig constant ist. Für ein Gemenge spricht ferner die successive Abnahme des Kohlenstoffgehaltes bei steigendem Siedepunkt, sowie das in gleichem Maasse abnehmende Drehungsvermögen. Die Fraktion 171—172° war, wie auch das rohe Oel, stark rechtsdrehend, die folgende schwächer und bei der Fraktion 175—178° wurde nur eine Rechtsdrehung von 0.8° bei 100 mm Rohrlänge beobachtet.

Die Verbindung $C_{10}H_{18}O$, für welche einstweilen der Name Eucalyptol beibehalten werden mag, glich in ihren Reaktionen derart dem isomeren Cajeputol und Cyneol, dass Identität zu vermuthen war. Um diese feststellen zu können, war die Reindarstellung des Eucalyptols erforderlich, die leicht nach der zweckmässigen Methode gelang, welche Wallach und Brass[1]) bei der Reinigung des Cyneols in Anwendung brachten. In das rohe, in einer Kältemischung befindliche Eucalyptol wurde trocknes Salzsäuregas eingeleitet, bis die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei erstarrt war. Es trat hierbei keine Färbung auf. Die an der Luft leicht zerfliessende Salzsäureverbindung wurde scharf abgepresst, mit Wasser zersetzt und das abgeschiedene Oel in gleicher Weise nochmals mit Salzsäure behandelt. Schliesslich wurde das Eucalyptol nach dem Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge und Waschen mit Wasser getrocknet und rectificirt. Es siedete jetzt constant bei 176—177° (Quecksilberfaden ganz im Dampf), besass das spec. Gewicht 0.923 bei 16° und war optisch inactiv. Der Geruch war rein campherartig. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 225, 291.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{18}O$
C	77.98	77.92 pCt.
H	11.81	11.69 »

Ebenso, wie das Eucalyptol in seinen physikalischen Eigenschaften mit dem Cyneol (vergl. Wallach l. c.) vollkommen übereinstimmt, gleicht es diesem und dem Cajeputol auch in seinen chemischen Reaktionen, so dass an seiner Identität mit diesen beiden, von Wallach [1]) als identisch erkannten Körpern kaum noch zu zweifeln ist. Es verhält sich gegen Natrium, Brom, Jod und Chlorwasserstoff ganz ebenso, wie dies vom Cajeputol bekannt ist und von Wallach und Brass für das Cyneol gefunden wurde. Die für das Cajeputöl charakteristische Brom- und Jodreaktion, am besten in der von Flückiger (Pharmac. Chemie S. 351) angegebenen Weise auszuführen, lässt sich ebenso schön mit dem Eucalyptusöle hervorrufen und wird auch bei anderen Oelen als Mittel benutzt werden können, einen Gehalt an Cajeputol zu constatiren.

Göttingen, den 20. December 1884.

---

634. G. Ciamician und M. Dennstedt: Ueber die Einwirkung einiger organischer Säureanhydride auf das Pyrrol.

(Eingegangen am 23. December.)

Nachdem wir im verflossenen Jahre in einigen kurzen Mittheilungen [2]) eine vorläufige Beschreibung unserer Beobachtungen bei der Einwirkung von Essigsäure-, Benzoësäure- und Phtalsäureanhydrid auf Pyrrol gegeben haben, wollen wir nunmehr, nachdem diese Untersuchungen zu einem gewissen Abschluss gelangt sind, eine Zusammenfassung der hierauf bezüglichen Reaktionen und eine genauere Beschreibung der dargestellten neuen Verbindungen der Gesellschaft vorlegen.

Zur Erleichterung der Uebersicht möchten wir für die Derivate des Pyrrols, die im Folgenden des Näheren beschrieben werden sollen, folgende Nomenklatur vorschlagen und zwar

für den Rest $\begin{matrix} C_4H_3NH \\ | \\ CO- \end{matrix}$ Pyrroyl,

für die Gruppe »C_4H_3NH« Pyrryl,

für die Gruppe »C_4H_2NH« Pyrrylen und

für die Gruppe »C_4H_3N« Pyrrolen.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 225, 314.

[2]) Diese Berichte XVI, 2348; XVII, 432; XVII, 533.

I. Pseudoacetylpyrrol oder Pyrrylmethylketon $(C_4H_3NH).CO.CH_3$.

Wie wir früher gezeigt haben, erhält man bei der Behandlung des Pyrrols mit Essigsäureanhydrid zwei isomere Verbindungen, von denen die eine das Verhalten eines wahren Acetylpyrrols zeigt, während die andere noch ein durch Silber vertretbares Wasserstoffatom enthält. Zur Feststellung der Constitution dieses zweiten Körpers haben wir die folgenden Versuche ausgeführt, welche beweisen, dass ihm in der That die oben gegebene Formel zuertheilt werden muss.

Wir glaubten uns zunächst überzeugen zu müssen, ob das Pseudoacetylpyrrol das von der Formel C_6H_7NO geforderte Gas-Volumengewicht besitzt. Eine nach der Verdrängungsmethode von V. Meyer im Metallbade bei ca. 320° ausgeführte Dampfdichtebestimmung gab Zahlen, welche der angegebenen Formel entsprechen. Die Substanz geht ohne die geringste Zersetzung in den gasförmigen Zustand über.

0.0590 g Substanz verdrängten 13.4 ccm Luft, gemessen bei 25° und 761.2 mm Druck.

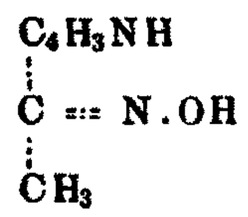
Gefunden	Berechnet
3.83	3.76

1. Pyrrylmethylacetoxim.

Um diese Verbindung zu erhalten, erwärmt man während einiger Stunden auf dem Wasserbade 4 g Pseudoacetylpyrrol mit 3 g Hydroxylaminchlorhydrat in methylalkoholischer Lösung unter Zusatz von 4 g Natriumcarbonat. Unter diesen Bedingungen bleibt die Flüssigkeit farblos, sie wird jedoch gelb, wenn man den Zusatz von Soda unterlässt und färbt sich nach und nach braun, wenn man schon anfangs einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure hinzufügt.

Nach vollendeter Reaktion wird die Flüssigkeit vom abgeschiedenen Chlornatrium abfiltrirt und auf dem Wasserbade zur Trockene gebracht. Der nahezu weisse Rückstand wird unter Zusatz von etwas Thierkohle aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Beim Erkalten des Filtrates scheiden sich kleine weisse Nadeln ab, welche nach wiederholter Krystallisation den constanten Schmelzpunkt 145—146° zeigen, jedoch längere Zeit dem Lichte ausgesetzt eine graue Färbung annehmen.

Die Analysen gaben Zahlen, welche der Formel



entsprechen.

Nämlich:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_6H_8N_2O$
C	57.73	—	58.06 pCt.
H	6.78	—	6.45 »
N	—	22.78	22.58 » .

Kocht man das Pyrrylmethylacetoxim mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, so bildet sich Pseudoacetylpyrrol und Hydroxylamin zurück.

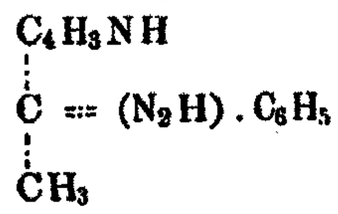
2. Einwirkung des Phenylhydrazins auf Pseudoacetylpyrrol.

Um mit grösserer Sicherheit die Ketonnatur des Pseudoacetyls nachzuweisen, haben wir uns auch der jüngst von E. Fischer[1]) vorgeschlagenen Reaktion bedient.

Mischt man eine Lösung des Pseudoacetylpyrrols in siedendem Wasser mit einer nicht zu verdünnten Lösung von Phenylhydrazinchlorhydrat und überschüssigem Natriumacetat, so bildet sich beim Erkalten eine milchige Trübung, welche sich nach einiger Zeit in einen Niederschlag von weissen Nädelchen verwandelt. Die Lösung und der Niederschlag nehmen jedoch im Verlauf weniger Stunden eine schmutzigrothe Färbung an.

4 g Pseudoacetylpyrrol wurden in wässriger Lösung mit 6 g (berechnet 4.7 g) salzsaurem Phenylhydrazin und 4 g (berechnet 3.77 g) Natriumacetat behandelt. Der röthlich gefärbte Niederschlag wurde von der intensiv rothgefärbten Flüssigkeit abfiltrirt und mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt; man erhält den Körper so in Gestalt eines weissen, bei 146—147° schmelzenden Pulvers, das sich nach kurzer Zeit schmutzig grün färbt.

Es ist beträchtlich löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Benzol. In siedendem Wasser löst es sich nur in geringer Menge, beim Erkalten scheidet es sich aus dieser Lösung in Gestalt weisser Flocken ab, wobei jedoch eine theilweise Zersetzung der Substanz einzutreten scheint. Eine Stickstoffbestimmung gab für die Formel



stimmende Zahlen.

0.1007 g Substanz entwickelten 19 ccm Stickstoff gemessen bei 25° unter 763 mm Druck.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 572.

In 100 Theilen

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{13}N_3$
N	21.23	21.10 pCt.

Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure zersetzt sich die Verbindung wieder in Pseudoacetylpyrrol und Phenylhydrazin.

3. Einwirkung von Benzaldehyd auf Pseudoacetylpyrrol. (Pyrrylcinnamylketon.)

Das Pseudoacetylpyrrol giebt wie Aceton und Acetophenon leicht ein Condensationsprodukt mit dem Benzaldehyd [1]).

Man lässt in einem mit Rückflusskühler versehenen Apparat circa eine Viertelstunde gleiche Theile Pseudoacetylpyrrol und Benzaldehyd mit einer verdünnten Kalilösung kochen. Nach dieser Zeit verschwindet der Aldehyd und der Inhalt des Reaktionsgefässes wird von einer ziemlich dichten, öligen Flüssigkeit gebildet, welche auf der alkalischen Lösung schwimmt. Beim Erkalten erstarrt das Oel zu einer krystallinischen gelbgefärbten Masse, welche abfiltrirt und so lange mit kaltem Wasser gewaschen wird, bis das Filtrat nicht mehr alkalisch reagirt. Die in Wasser vollständig unlösliche, in siedendem Alkohol nur wenig lösliche Substanz wird aus letzterem bis zu constantem Schmelzpunkt umkrystallisirt. Man erhält sie so in gelb gefärbten bei 141—142° schmelzenden Nadeln.

Bei der Analyse erhielten wir Zahlen, welche der Formel eines Pseudocinnamylpyrrols

$$(C_4H_3NH)CO.CH = CH.C_6H_5$$

entsprechen. Die Bildung des Körpers geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_6H_5.CHO + (C_4H_3NH)CO.CH_3$$
$$= (C_4H_3NH).CO.CH = CH.C_6H_5 + H_2O.$$

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{11}NO$
C	79.26	79.19 pCt.
H	5.79	5.58 »

Silberverbindung $[(C_4H_3NAg).CO.CH = CH.C_6H_5]$.

Um diese Verbindung in reinem Zustande zu erhalten, ist es nöthig, sich eines kleinen Kunstgriffes zu bedienen; behandelt man eine alkoholische Lösung des Pseudocinnamylpyrrols mit einer alkoholischen Silbernitratlösung und fügt einige Tropfen alkoholischen Ammoniaks hinzu, so erhält man keinen Niederschlag. Giesst man die Flüssigkeit

[1]) S. L. Claisen und A. C. Ponder, Ann. Chem. Pharm. 223, 137.

in Wasser, so bildet sich ein Niederschlag von gelben Nadeln, welcher neben der Silberverbindung stets unangegriffene Substanz enthält.

1 g Substanz wurde in alkoholischer Lösung mit 0.86 g Silbernitrat, ebenfalls in Alkohol gelöst, behandelt; die gelbe Flüssigkeit, welche einige schwarze Flocken suspendirt enthielt, wurde durch Filtriren von diesen befreit und hierauf in Wasser gegossen. Der erhaltene Niederschlag, mit Wasser gewaschen und getrocknet, wurde hierauf wiederholt mit Aether behandelt, um ihn von unangegriffenem Pseudocinnamylpyrrol zu befreien.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{10}ONAg$
Ag	35.35	35.53 pCt.

Die Verbindung ist unlöslich in Ammoniak.

In der Absicht, ein Additionsprodukt zu erhalten, haben wir Brom auf Pseudocinnamylpyrrol einwirken lassen; es scheint jedoch, als ob sich hierbei nur Mono- und Bibrompseudocinnamylpyrrol bilde.

Mischt man eine Lösung des Pseudocinnamylpyrrols (5 g) mit einer Lösung von Brom (4.06 g), beide in Eisessig, so wird das letztere vollständig absorbirt, wenngleich die Lösung eine gelbe Färbung beibehält.

Giesst man die erhaltene Lösung in Wasser, so bildet sich unter Bromwasserstoffentwickelung ein schmutzig weisser Niederschlag. Derselbe wurde abfiltrirt, getrocknet und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Nach einer langen Reihe von fraktionirten Krystallisationen konnten zwei Substanzen, die eine weniger löslich, bei 225° schmelzend, die andere leichter löslich, bei 175—177° schmelzend, getrennt werden. Obgleich die Schmelzpunkte constant blieben, hatten wir es doch nicht mit reinen Substanzen zu thun, wie die folgenden Analysen zeigen:

	Fraktion vom Schmp. 225°	$C_{13}H_9Br_2NO$, Bibrompseudocinnamylpyrrol	$C_{13}H_{11}Br_2NO$, Bibromid des Pseudocinnamylpyrrols	$C_{13}H_{10}BrNO$, Monobrompseudocinnamylpyrrol	Fraktion vom Schmp. 175—177°
C	45.72	43.94	43.70	56.52	— pCt.
H	2.99	2.53	3.08	3.62	— »
Br	43.51	45.07	44.82	28.98	30.68 »

Nach diesen Analysen kann man mit Wahrscheinlichkeit annehmen, dass sich bei der Einwirkung von einem Molekül Brom auf Pseudocinnamylpyrrol ein Gemisch von Monobrom- und Bibrompseudocinnamylpyrrol bilde, während ein Theil der Substanz unangegriffen zurückbleibt. Dieses Verhalten findet wohl seine Erklärung in der ausgesprochenen Tendenz des Pyrrols, seine vier vertretbaren Wasserstoffatome mit den Halogenen auszutauschen.

Wir hielten die erwähnten Verbindungen von nicht so grossem Interesse, um ihrem Studium beträchtlichere Mengen von Material zu opfern, um so weniger, als wir ähnliche Erfahrungen bei der Bromirung des Pseudoacetylpyrrols gemacht haben [1]).

II. Pyrroylcarbon- oder Pyrrylglyoxyl- oder Pyrrolcarboketonsäure, $(C_4H_3NH).CO.COOH$.

Die bisher beschriebenen Versuche geben uns die Berechtigung, für das Pseudoacetylpyrrol die Formel $(C_4H_3NH).CO.CH_3$ mit einiger Wahrscheinlichkeit anzunehmen, aus dieser folgt alsdann für die durch Oxydation erhaltene Säure [2]) die oben gegebene Constitution.

Wir haben versucht, durch weitere Oxydation mit Chamäleonlösung die Pyrroylcarbonsäure in eine Carbopyrrolsäure zu verwandeln. Es scheint jedoch die vollständige Verbrennung der Substanz, wie sehr man auch auf langsame und gemässigte Oxydation bedacht sein mag, unvermeidlich zu sein.

Den Methyläther, $[(C_4H_3NH).CO.COOCH_3]$, erhält man leicht, wenn man das Silbersalz der Säure mit Jodmethyl bei 100° behandelt. Zur Darstellung des Silbersalzes empfiehlt es sich, die wässerige Lösung der Säure nahezu mit Ammoniak zu neutralisiren, ehe man sie mit Silbernitrat behandelt.

7 g vollständig trockenen Silbersalzes wurden im geschlossenen Rohr mit überschüssigem Jodmethyl während einer Stunde auf 100° erwärmt. Der Inhalt des Rohres, bestehend aus einer schmutzig grünen Masse, wurde nach dem Verjagen des überschüssigen Jodmethyls auf dem Wasserbade mit Aether erschöpft. Die ätherische, intensiv roth gefärbte Lösung wurde mit Thierkohle entfärbt und eingedampft. Das auf diese Weise erhaltene Oel, welches nach einiger Zeit zu einer gelb gefärbten krystallinischen Masse erstarrt, besitzt einen Geruch, der ausserordentlich an den Methyläther der Carbopyrrolsäure erinnert. Zur Reinigung krystallisirt man den Aether aus siedendem Benzol, in welchem er leicht löslich ist, um. Bei freiwilliger Verdunstung erhält man so farblose oder leicht gelb gefärbte Täfelchen, welche bei 70—72° zu einem farblosen Liquidum schmelzen, welcher unter merklicher Zersetzung bei 285° siedet. Aus 14 g Silbersalz erhielten wir 7 g Aether.

Die Analyse führte zu folgendem Resultat:

	Gefunden	Ber. für $C_7H_7NO_3$
C	54.82	54.90 pCt.
H	4.81	4.57 »

[1]) Diese Berichte XVI, 2354.
[2]) Diese Berichte XVI, 2350.

Der Methyläther der Pyrroylcarbonsäure ist sehr leicht löslich in Aether, Benzol und siedendem Alkohol, wenig löslich in Wasser und unlöslich in Petroleumäther. Seine wässerige Lösung, mit Silbernitrat und einigen Tropfen Ammoniak versetzt, giebt einen gelben Niederschlag, der sich beim Erwärmen der Flüssigkeit schwärzt. Mit Salzsäure giebt der Aether dieselbe Reaktion wie die freie Säure.

Bei langsamer Verdunstung seiner Lösung in Benzol erhält man den Aether leicht in wohl ausgebildeten Krystallen, welche in krystallographischer Hinsicht von Herrn Guiseppe la Valle studirt wurden, dem wir darüber die folgenden Angaben verdanken.

»Es wurden 6 Krystalle mit folgendem Resultate gemessen:

Krystallsystem: monoklin:

$$\eta = +X : +Z = 92^0\ 15'\ 10'',$$
$$a : b : c = 1.16058 : 1 : 1.47454.$$

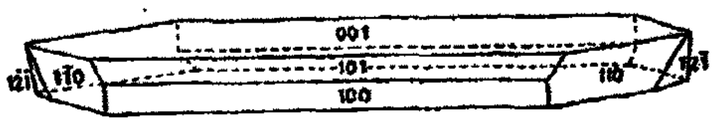
Beobachtete Formen:

(100)	(101	(001)	(110)	(12$\bar{1}$)
$\infty \bar{P} \infty$,	$+\bar{P}\infty$,	0P,	∞ P,	$-2\bar{P}2$.

Beobachtete Combinationen:

(100), (101), (001), (110), ($\bar{1}$10),

und dieselben mit der Fläche: 12$\bar{1}$.



Winkel	Gemessen im Mittel	Gemessen Grenzwinkel	Berechnet
100 : 101	37° 20′ 20″	37° 4′ — 37° 32′	*
101 : 001	50° 24′ 30″	50° 15′ — 50° 31′	*
101 : 110	58° 43′ 15″	58° 34′ — 58° 54′	*
100 : 110	49° 12′ 54″	49° 7′ — 49° 20′	49° 13′ 43″
110 : 001	88° 40′ —	88° 22′ — 88° 57′	88° 31′ 44″
12$\bar{1}$: 110	24° 56′ —	— —	24° 52′ 50″
12$\bar{1}$: 100	68° 38′ —	— —	68° 24′ 40″
12$\bar{1}$: 00$\bar{1}$	73° 30′ —	— —	73° 30′ 22″
12$\bar{1}$: $\bar{1}$10	64° 37′ —	— —	64° 44′ 46″

Auf der Fläche (001) wird ein hyperbolisches Interferenzbild beobachtet, hieraus folgt (010) Ebene der optischen Axen und geneigte Dispersion, Wegen unzureichenden Materials konnten andere optische Bestimmungen nicht ausgeführt werden.

Vollkommene Spaltbarkeit nach der Fläche (100).

Der Habitus der Krystalle ist tafelförmig mit hervorragender Entwicklung der Fläche (001); die Fläche (121) wurde nur an zwei

Krystallen beobachtet und konnte nur an einem der goniometrischen Messung unterworfen werden.

III. Pseudoacetylmethylpyrrol, $(C_4H_3NCH_3).CO.CH_3$.

1. Darstellung des Methylpyrrols, $(C_4H_4N.CH_3)$.

Das Methylpyrrol ist bisher nur aus dem schleimsauren Methylamin erhalten worden.[1]) Wir haben es aus der Kaliumverbindung des Pyrrols und Jodmethyls dargestellt.

Bei gewöhnlichem Druck wirkt Jodmethyl nur unbedeutend auf Pyrrolkalium ein; schliesst man jedoch die beiden Substanzen in ein Rohr ein, so tritt nach einiger Zeit Reaktion unter starker Wärmeentwicklung ein. 100 g Pyrrolkalium in gleichen Theilen auf vier Röhren vertheilt, wurden in jedem Rohr mit 35 g Jodmethyl versetzt. Wenige Minuten nachdem die Röhren geschlossen waren, begann die Reaktion unter heftigem Sieden der Flüssigkeit. Nachdem die freiwillige Reaktion vorüber war, wurden die Röhren noch einige Stunden im Wasserbade auf 100° erwärmt. Das Reaktionsprodukt bestehend aus einer halbfesten gelbbraunen Masse wurde mit Wasserdämpfen destillirt. Gleichzeitig mit dem überschüssigen Jodmethyl geht der neue Körper über, ihr Gemisch bildet ein Oel schwerer als Wasser. Im Destillationsgefäss bleibt eine nicht unbeträchtliche Menge harziger Materie zurück.[2]) Das Destillat wurde mit Aether ausgezogen, mit Chlorkalium getrocknet und der fraktionirten Destillation unterworfen. Nachdem der Aether und das Jodmethyl abgesotten ist, geht die Flüssigkeit zwischen 100 und 125° über. Nach mehrmals wiederholter Destillation siedet der grössere Theil des Produktes (17 g) zwischen 115—117°. Die Fraktionen, welche oberhalb 120° übergehen, werden von Kalium angegriffen. Destillirt man die Fraktion 115—117° von Neuem, so erhält man endlich den constanten Siedepunkt 114—115° (Quecksilberfaden im Dampf) bei einem Druck von 747.5 mm. Wir halten 114—115° für den Siedepunkt des Methylpyrrols; Bell fand für sein Produkt 112—113°.

Die so erhaltene Flüssigkeit hat einen besonderen vom Pyrrol wohl unterschiedenen, wenngleich ihm ähnlichen Geruch.

Das Methylpyrrol verändert sich leicht am Licht und an der Luft.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für C_5H_7N
C	74.05	74.07 pCt.
H	8.77	8.64 »

[1]) Ch. Bell, diese Berichte X, 1866.

[2]) Wir halten es für zweckmässiger das nachherige Erwärmen der Röhre im Wasserbade zu unterlassen, da nach Beendigung der freiwilligen Reaktion eine Verharzung zu bemerken ist.

2. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Methylpyrrol.

Lässt man Jodmethyl auf die Silberverbindung des Pseudoacetylpyrrols einwirken, so erhält man nicht ein methylirtes Produkt, sondern es bildet sich Pseudoacetylpyrrol zurück.

Wir haben den Versuch, die Acetylgruppe direkt in das Methylpyrrol einzuführen, angestellt, um zu constatiren, ob die Gegenwart des freien Imidwasserstoffs einen Einfluss auf den Gang der Reaktion habe. Die Operation wird in gleicher Weise ausgeführt, wie wir sie bereits bei der Darstellung des Pseudoacetylpyrrols beschrieben haben. Man erhält 10 g Methylpyrrol mit 70 g Essigsäureanhydrid und 12 g frisch geschmolzenes Natriumacetat im Oelbade während 10—12 Stunden im Sieden. Man destillirt auf dem Wasserbade im Vacuum, um das überschüssige Essigsäureanhydrid und das unangegriffene Methylpyrrol zu entfernen; es ist jedoch unvermeidlich, dass nicht auch ein Theil des neu gebildeten Körpers mit dem Essigsäureanhydrid sogleich übergeht.

Der mit Wasser versetzte Rückstand wird der Destillation mit Wasserdampf unterworfen; es gehen nur geringe Mengen eines Oeles über, welches schwerer als Wasser ist, der grösste Theil des Produktes bleibt zurück. Destillat und Rückstand wurden mit Aether ausgezogen und da die beiden Extrakte denselben Körper enthielten, wurden sie vereinigt. Die Flüssigkeit siedet fast vollständig zwischen 195 und 205° und zeigt nach wiederholter Destillation de constanten Siedepunkt 200—202°.

Die Analysen gaben folgende Werthe:

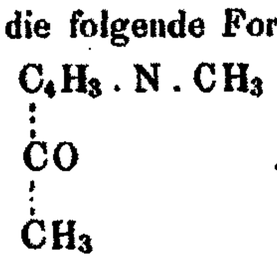
	Gefunden	Ber. für C_7H_9NO
C	68.02	68.29 pCt.
H	7.37	7.32 »

Der Geruch der neuen Verbindung erinnert sehr an denjenigen der Dämpfe des Pseudoacetylpyrrols. Sie ist wenig löslich in Wasser, mit Silbernitratlösung behandelt verändert sie sich nicht, fügt man einige Tropfen Ammoniak hinzu und erwärmt, so erhält man einen Silberspiegel. Sie ist wenig veränderlich an der Luft und dem Licht, ihr Dampf röthet jedoch einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn. Mit Kalilösung gekocht erleidet sie keine Veränderung.

Die beschriebene Substanz hat also Zusammensetzung und Verhalten eines

»Pseudoacetylmethylpyrrols«

dessen Constitution durch die folgende Formel ausgedrückt wird:



Dieser Versuch beweist also, dass man die Acetylgruppe in das Pyrrol einführen kann, auch wenn der Imidwasserstoff durch ein Alkoholradikal ersetzt ist, und dass sich also das Pseudoacetylpyrrol direkt bilden kann, ohne dass es nothwendig wäre anzunehmen, dass das Acetyl zunächst den Imidwasserstoff ersetze und dann durch molekulare Umlagerung die Stelle eines der vier Wasserstoffatome, welche mit Kohlenstoff verbunden sind, einnehme.

IV. Dipseudoacetylpyrrol oder Pyrrylendimethylketon, $(C_4H_2NH)(CO.CH_3)_2$.

Behandelt man im geschlossenen Rohr das Pseudoacetylpyrrol bei erhöhter Temperatur, so gelingt es leicht eine zweite Acetylgruppe an Stelle eines Wasserstoffatoms einzuführen, während der Imidwasserstoff unangegriffen bleibt.

Die Verbindung, für welche wir die oben angeführten Namen vorschlagen, erhält man auf folgende Weise:

Man erwärmt während einiger Stunden 3 g Pseudoacetylpyrrol mit 10—15 g Essigsäureanhydrid auf 230—250° im geschlossenen Rohr. Bleibt die Temperatur unterhalb 230°, so erhält man nur Spuren des neuen Körpers. Wendet man an Stelle eines starken Ueberschusses nur die berechnete Menge Essigsäureanhydrid (5 g) an, so bildet sich Harz in erheblicher Quantität. Der Röhreninhalt, der aus einer schwarzen, theilweise verkohlten Masse besteht, wird mit siedendem Wasser erschöpft und die erhaltene filtrirte Lösung mit Natriumcarbonat neutralisirt. Man zieht mit Aether aus und krystallisirt den Rückstand des Auszuges, welcher aus kleinen, gelben Plättchen besteht, mehrere Male aus siedendem Wasser um, unter Zusatz von Thierkohle. Beim Erkalten erhält man sehr schöne, fast farblose Nadeln, welche bei 161—162° schmelzen. Trotzdem ist die Substanz noch immer unrein. Um sie im Zustand vollkommener Reinheit zu erhalten, ist es nöthig, sie zu sublimiren und von Neuem aus siedendem Wasser umzukrystallisiren. Man erhält so vollständig weisse Nädelchen, welche indess denselben Schmelzpunkt 161—162° zeigen. Aus 9 g Pseudoacetylpyrrol erhält man 3 g der neuen Verbindung.

Bei der Destillation der schwarzen Materie, welche beim Ausziehen mit heissem Wasser zurückbleibt, erhält man noch geringe Mengen desselben Körpers.

Die Analyse führte zu folgendem Ergebniss:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_9NO_2$
C	63.18	63.58 pCt.
H	6.01	5.96 »

Das Dipseudoacetylpyrrol löst sich in siedender Kalilauge, beim Erkalten scheidet sich eine krystallisirte Verbindung in weissen Nadeln ab, welche zwar in Wasser, aber nicht in Aether löslich sind. Wenn man die alkalische Lösung concentrirt, so scheidet sich die Verbindung auch aus der siedenden Flüssigkeit aus. Diese Materie ist offenbar die Kaliumverbindung des Dipseudoacetylpyrrols. Behandelt man die wässrige Lösung mit einer Säure, so erhält man, wenn erstere sehr concentrirt war, einen Niederschlag in weissen Blättchen von zurückgebildetem Dipseudoacetylpyrrol; war die Lösung verdünnt, so muss sie mit Aether ausgezogen werden. Schon ein starker Ueberschuss von Wasser scheint im Stande zu sein, die Kaliumverbindung zu zerlegen, wenigstens kann aus einer stark mit Wasser verdünnten alkalischen Lösung des Dipseudoacetylpyrrols dieses theilweise mit Aether der Lösung entzogen werden, was aus einer stark concentrirten Lösung nicht gelingt.

Silberverbindung $[C_4H_2NAg(CO.CH_3)_2]$. Behandelt man die wässrige Lösung des Dipseudoacetylpyrrols mit einer Lösung der berechneten Menge Silbernitrat, so findet keine Einwirkung statt; man erhält jedoch sofort einen weissen Niederschlag, wenn man einige Tropfen Ammoniak hinzufügt. Die so erhaltene Silberverbindung stellt ein weisses Pulver dar, welches selbst in siedendem Wasser unlöslich, aber löslich in überschüssigem Ammoniak ist. Kocht man es längere Zeit mit Wasser, so schwärzt es sich.

Die Analyse ergab:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_8H_8NO_2Ag$
Ag	41.90	41.76	41.86 pCt.

In derselben Weise wie das Pseudoacetylpyrrol mit einem Molekül Benzaldehyd ein Condensationsprodukt liefert, ebenso reagirt das Dipseudoacetylpyrrol auf zwei Moleküle Aldehyd, indem es sich in

Dipseudocinnamylpyrrol, $(C_4H_2NH)(CO.CH{=}CH.C_6H_5)_2$,

verwandelt.

Erwärmt man 3 g Pseudoacetylpyrrol mit 4.3 g (berechnet 4.21) Benzaldehyd in alkalischer Lösung, so erhält man im Anfang ein citronengelb gefärbtes Oel, welches nach einigen Minuten des Kochens zu einer gleichgefärbten Krystallmasse erstarrt. Man filtrirt und wäscht so lange mit Wasser nach, bis das Filtrat nicht alkalisch reagirt.

Die so erhaltene Materie wurde pulverisirt und mit einer zur völligen Lösung unzureichenden Menge Alkohol gekocht. Wir erhielten auf diese Weise zwei Fraktionen, welche jedoch nach einigen Krystallisationen aus Eisessig denselben Schmelzpunkt 238—240° zeigten. Die Substanz scheidet sich aus diesem Lösungsmittel beim Erkalten in Gestalt kleiner, abgeplatteter Nadeln oder leichter Plättchen von hellgelber Farbe ab.

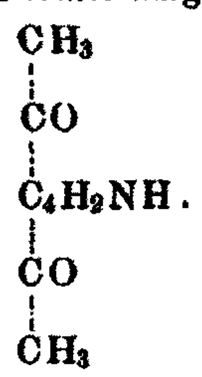
Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{17}NO_2$
C	81.11	80.73 pCt.
H	5.40	5.20 »

Die neue Verbindung ist wenig löslich selbst in siedendem Alkohol, leichter löslich in Eisessig; sie löst sich auch in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv violetter Färbung; giesst man diese Lösung in Wasser, so erhält man einen weissen, flockigen Niederschlag.

Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt, findet Zersetzung unter Entwickelung von Benzaldehyddämpfen statt.

Aus den in Vorstehendem beschriebenen Versuchen glauben wir den Schluss ziehen zu dürfen, dass die Constitution des Dipseudoacetylpyrrols durch folgende Formel ausgedrückt werde:



Das Studium dieser Verbindung soll fortgesetzt werden.

V. Pseudobenzoylpyrrol oder Pyrrolphenylketon, $(C_4H_3NH).CO.C_6H_5$.

Die Darstellung des Pseudobenzoylpyrrols bietet grössere Schwierigkeiten als diejenige des Pseudoacetylpyrrols, da sich bei der Reaktion stets erhebliche Mengen einer harzigen Materie bilden.

Der Weg, welchen wir nach einer Reihe vorläufiger Versuche eingeschlagen haben, ist der folgende:

Man erwärmt in mit Rückflusskühler versehenem Apparat während ca. 8 Stunden im Oelbade auf 200—240° ein Gemisch von 10 g Pyrrol, 35 g Benzoësäureanhydrid und 10 g trockenes benzoësaures Natron. Bleibt die Temperatur unterhalb 200°, so restirt ein grosser Theil des Pyrrols unangegriffen, steigt dieselbe zu hoch, so vermehrt sich die Verharzung in erheblicher Weise.

Das Benzoësäureanhydrid löst sich im Pyrrol unter beträchtlicher Temperaturerniedrigung, beim Erhitzen wird die Masse immer dichter und dunkler von Farbe. Bei beendigter Operation wird der Inhalt des Ballons nahezu fest und fast schwarz gefärbt. Man behandelt die Masse mit siedendem Wasser und neutralisirt die gebildete Benzoësäure mit Natriumcarbonat. Destillirt man nun mit Wasserdampf, so gehen geringe Mengen eines Oeles über, welches schwerer als Wasser ist

und einen Geruch nach Bittermandeln besitzt; im Gefäss bleibt eine schwarze, dichte, geschmolzene Masse suspendirt in der alkalischen Flüssigkeit zurück. Wenn das Destillat beim Erkalten kleine Krystallnadeln abzusetzen beginnt, wird die Operation unterbrochen.

Die im Destillationsballon zurückgebliebene Masse wird heiss filtrirt und mehrmals noch mit siedendem Wasser ausgezogen, da sie beträchtliche Mengen der neuen Verbindung hartnäckig zurückhält.

Die ziemlich gelb gefärbten Filtrate trüben sich beim Abkühlen und setzen nach einigen Stunden dunkelgelb gefärbte Nadeln ab. Man filtrirt und zieht die Mutterlaugen noch mit Aether aus.

Das so erhaltene Rohprodukt (aus 10 g Pyrrol 4.8 g) wird durch mehrmaliges Krystallisiren aus siedendem, etwas verdünntem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. Man erhielt auf diese Weise kleine weisse Nädelchen oder Blättchen, welche constant bei 77—78° schmelzen. Analysen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{11}H_9NO$
C	76.70	77.01	77.19 pCt.
H	5.49	5.50	5.26 »

Die zur Analyse II verwandte Substanz war noch einmal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Das Pseudobenzoylpyrrol ist wenig löslich in siedendem, fast unlöslich in kaltem Wasser, aber leicht löslich in Alkohol. Siedende Kalilauge greift es weder merklich an, noch löst sie es erheblich.

Behandelt man eine Lösung des Pseudobenzoylpyrrols in verdünntem Alkohol mit Silbernitrat und einigen Tropfen Ammoniak, so erhält man einen schmutzigweissen Niederschlag, welcher sich nur sehr schwer und unter Schwärzung in siedendem Wasser löst.

Silberverbindung $[(C_4H_3NO_3).CO.C_6H_5]$. Es ist nicht leicht, diese Verbindung im Zustande vollkommener Reinheit zu erhalten. Die folgende Bereitungsweise scheint uns die beste.

Man behandelt 1 g Pseudobenzoylpyrrol in Alkohol gelöst mit der berechneten Menge (1.1 g) von Silbernitrat in wässeriger Lösung und fügt den gemischten Flüssigkeiten einige Tropfen Ammoniak hinzu. Die filtrirte Flüssigkeit wird über Schwefelsäure der freiwilligen Verdunstung überlassen.

Nach einiger Zeit scheidet sich die Silberverbindung immerhin gelblich gefärbt, gemeinsam mit Krystallen unangegriffenen Pseudobenzoylpyrrols ab. Man filtrirt und wäscht wiederholt mit Alkohol, um das Pseudobenzoylpyrrol zu entfernen.

Die so erhaltene Silberverbindung ist leicht zersetzlich und bräunt sich mit grosser Leichtigkeit.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_8NOAg$
Ag	38.24	38.85 pCt.

Das oben erwähnte Oel, welches bei der Bereitung des Pseudobenzoylpyrrols mit den Wasserdämpfen übergeht, und welches nach Analogie mit der Darstellung des Pseudoacetylpyrrols das wahre Benzoylpyrrol enthalten sollte, wurde dem Wasser mit Aether entzogen, getrocknet und destillirt. Die so erhaltene Flüssigkeit besitzt jedoch keinen constanten Siedepunkt, sondern das Thermometer steigt von 130 bis über 200°; überdies bildet es sich nur in geringfügiger Quantität.

Wir gaben daher die Absicht, diesen Körper weiteren Untersuchungen zu unterwerfen, auf, um nicht grössere Mengen Material zu verschwenden und haben geglaubt, die Darstellung des wahren Benzoylpyrrols durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Pyrrolkalium versuchen zu sollen. Aber auch dieser Versuch verlief wenig glücklich; das erhaltene Produkt besass ebenso wenig einen constanten Siedepunkt und es scheint sich überdies aus dem Pyrrolkalium grösstentheils Pyrrol zurückzubilden.

VI. Einwirkung des Phtalsäureanhydrids auf das Pyrrol.

Erwärmt man Pyrrol mit der nöthigen Menge Phtalsäureanhydrid auf 180—200° im Oelbade, so verflüssigt sich die Masse unter Dunkelfärbung und Abscheidung von Wasser. Das Reaktionsprodukt wird immer zähflüssiger und verwandelt sich in eine harzige Materie. Diese Methode ist also wenig empfehlenswerth. So sehr wir uns auch bemüht haben, durch Abänderung der Versuchsbedingungen bessere Resultate zu erlangen, ist es auf diese Weise doch nur gelungen, ganz winzige Mengen krystallisirter Substanz zu gewinnen.

Wir haben daher einen anderen Weg eingeschlagen, welcher uns ziemlich befriedigende Resultate gab, wenn auch hier die Harzbildung nicht vollständig zu vermeiden war.

Man erwärmt 5 g Pyrrol mit 11 g Phtalsäureanhydrid und mit einer Menge Eisessig, dessen Volumen ungefähr das Dreifache des angewandten Pyrrols beträgt, im geschlossenen Rohr während 5 Stunden auf 180—190°.

Nach dem Erwärmen wird der Inhalt von einer halbfesten schwarzen Masse gebildet, welche wiederholt mit Alkohol ausgekocht wird. Man erhält eine braunrothe Lösung, während eine halbverkohlte schwarze Masse zurückbleibt. Nach theilweisem Abscheiden des Alkohols erhält man beim Erkalten eine rothbraune krystallinische Masse, welche durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol, in

welchem sie nicht übermässig löslich ist, unter Zusatz von Thierkohle gereinigt wird. Man erhält so sehr feine, seidenglänzende Nadeln, von sattgelber Farbe, die weitaus bei 240—241° schmelzen. Aus 15 g Pyrrol erhielten wir 5 g reiner Substanz. Die ersten Mutterlaugen zeigen saure Reaktion und enthalten nichts anderes, als aus dem Anhydrid gebildete Phtalsäure.

Analysen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{12}H_7NO_2$
C	73.24	—	73.10 pCt.
H	3.70	—	3.55 »
N	—	7.09	7.11 »

Die neue Verbindung ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und ziemlich löslich in Essigsäure und Aether. Sie ist flüchtig und sublimirt in langen gelben Nadeln. Sie scheint kein durch Silber vertretbares Wasserstoffatom mehr zu enthalten; wenigstens gelang es uns auf keine Weise eine Silberverbindung darzustellen.

Das neue Produkt zeigt das Verhalten eines Anhydrides; es löst sich nicht in kalter Kalilauge, wird es aber mit verdünnter Kalilösung gekocht, so erhält man eine gelblich gefärbte Flüssigkeit, welche beim Erkalten weisse Blättchen abscheidet, die wahrscheinlich das Kalisalz der neuen Säure darstellen. Durch Verdünnen mit Wasser erhält man eine Lösung, der sich durch Aether nichts entziehen lässt. Beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure trübt sich die Flüssigkeit und beim Ausschütteln mit Aether erhält man eine neue Verbindung in Form einer weissen krystallinischen Masse, welche aus mit dem gleichem Volumen Wasser verdünnten Alkohol umkrystallisirt den Körper in reinem Zustande gewinnen lässt. Er schmilzt unter Zersetzung zwischen 174 und 184°.

Die Analysen führten zur Zusammensetzung »$C_{12}H_9NO_3$«.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_9NO_3$
C	67.11	66.97 pCt.
H	4.38	4.18 pCt.

Die neue Säure ist leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig löslich in Wasser und unlöslich selbst in siedendem Benzol und Toluol. Sie geht mit grosser Leichtigkeit in ihr Anhydrid über. Beim Erwärmen in einem Röhrchen schmilzt sie unter Wasserabgabe zu einer braunen Flüssigkeit, während ein Theil der Substanz an die Wände des Rohrs in Form langer gelber Nadeln sublimirt. Krystallisirt man den ganzen Inhalt aus siedendem Alkohol um, so erhält man die charakteristischen gelben Nädelchen des Anhydrids vom Schmelzp. 240—241. Verdampft man die Lösung der Säure auf dem Wasserbade, so verwandelt sie sich besonders bei Gegenwart von etwas Ammoniak und

wenn man Sorge trägt das verdampfende Wasser zu erneuen, nach und nach vollständig in das Anhydrid.

Silbersalz ($C_{12}H_8NO_3Ag$). Behandelt man die Lösung der Säure mit Silbernitrat, so erfolgt keine sichtbare Reaktion, fügt man jedoch ein wenig Ammoniak hinzu, so erhält man sofort einen weissen Niederschlag des Silbersalzes. Eine heiss gesättigte Lösung der Säure in verdünntem Alkohol wurde mit der nöthigen Menge Silbernitrat, in Wasser gelöst, versetzt. Man filtrirte die Lösung, um sie von Spuren einer Materie zu befreien, die sich durch Reduktion gebildet hatte, und fügte so lange Ammoniak hinzu, als es noch eine Vermehrung des Niederschlages bewirkte. Das so erhaltene Silbersalz war ein weisses krystallinisches schweres Pulver, welches bei der Analyse folgendes Resultat gab:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_8NO_3Ag$
Ag	33.60	33.54 pCt.

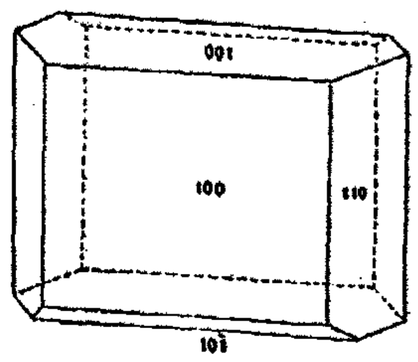
Der Methyläther ($C_{12}H_8NO_3.CH_3$) kann erhalten werden, wenn man die Lösung der Säure in Methylalkohol mit gasförmiger Salzsäure sättigt oder wenn man das Silbersalz derselben mit Jodmethyl behandelt. Die zweite Methode ist vorzuziehen, da bei der ersten beträchtliche Verharzung eintritt. Man erwärmt das Silbersalz mit überschüssigem Jodmethyl im geschlossenen Rohr während zwei Stunden auf dem Wasserbade. Der Rohrinhalt wird von einer halbfesten gelbbraunen Masse gebildet. Man verjagt das Jodmethyl auf dem Wasserbade und zieht den Rückstand mit Aether aus. Der ätherische Auszug hinterlässt beim Verdampfen kurze gelbgefärbte Prismen, welche durch Umkrystallisiren aus siedendem Benzol, in welchem sie leicht löslich sind, unter Zusatz von Thierkohle gereinigt werden; sie schmelzen dann bei 104—105°.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{11}NO_3$
C	68.22	68.12 pCt.
H	4.94	4.80 »

Der neue Aether ist leicht löslich in Alkohol und in Benzol und fast unlöslich in Wasser; er verwandelt sich, wie die freie Säure, mit grosser Leichtigkeit in das Anhydrid. Verdampft man seine Lösung in verdünntem Alkohol auf dem Wasserbade oder kocht man ihn einige Zeit mit Wasser, so sieht man sich die charakteristischen Nadeln des Anhydrids bilden. Diese Umwandlung geschieht ausserordentlich leicht bei Gegenwart von Ammoniak.

Bei freiwilliger Verdunstung einer Lösung des Aethers in Benzol erhielten wir ihn in wohl ausgebildeten Krystallen, welche von Hrn. Giuseppe La Valle der krystallographischen Untersuchung unterworfen wurden. Wir verdanken ihm folgende Daten:



»Krystallsystem: monoklin.

$a : b : c = 1.40305 : 1 : 1.01756$,
$\eta = +X : +Z = 107^0\ 14'\ 2''$.

Formen und beobachtete Combinationen:

(100)	(001)	($\bar{1}$01)	110)
$\infty P \infty$,	$0P$,	$P\infty$,	∞P.

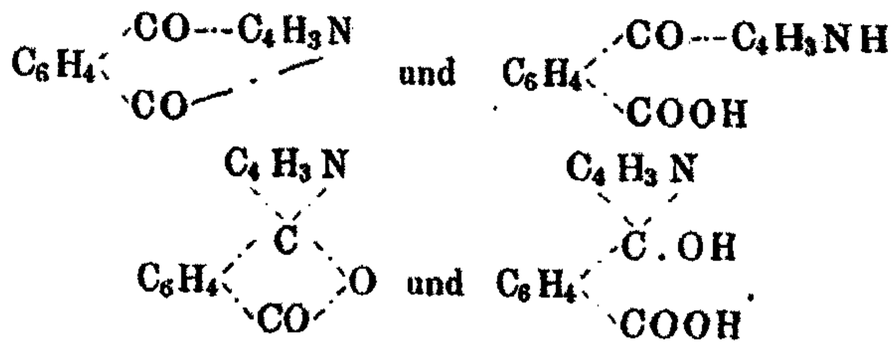
Winkel	Gemessen	n	Berechnet
001 : 100	72° 47′ 40″	3	72° 45′ 58″
110 : $\bar{1}$10	73° 28′ 36″	5	73° 27′ 48″
001 : $\bar{1}$01	41° 34′ —	2	41° 25′ 15″
110 : 001	79° 54′ —	2	79° 47′ 37″
$\bar{1}$01 : $\bar{1}$10	76° 7′ —	2	75° 48′ 57″

Vollkommene Spaltbarkeit parallel (001).

Auf der Spaltfläche beobachtet man ein hyperbolisches Interferenzbild mit sehr deutlichen Ringen, woraus geschlossen werden konnte, dass die Ebene der optischen Axen (010) mit geneigter Dispersion ist. Eine Auslösungsrichtung bildet in der Symmetrieebene einen Winkel von ca. 16° von der Axe a zur Axe c, doch konnte wegen der Kleinheit der Krystalle und ihres tafelförmigen Habitus keine Platte normal zur spitzen Bisectrix erhalten werden.

Die Kryställchen sind ungefärbt und sehr glänzend, die Flächen reflektiren mehrere Bilder; die Fläche (100) ist stets stärker entwickelt, während ($\bar{1}$01) sehr schmal und von gebogenen Seitenflächen begleitet ist, welche den Winkel zwischen ($\bar{1}$01) (001) (100) ($\bar{1}$10) verwischen, es konnten jedoch diese Flächen weder goniometrisch noch mit Hülfe der Zonen bestimmt werden.«

Zieht man die Thatsachen in Betracht, die wir in Vorstehendem gegeben haben und nimmt man an, dass das oben beschriebene Anhydrid nicht mehr die Imidgruppe »NH« enthalte, was wir zwar für wahrscheinlich, aber nicht als absolut bewiesen ansehen, so könnte man dem Anhydrid $C_{12}H_7NO_2$ und der von ihm derivirenden Säure die folgenden Formeln zuerkennen:



Im ersten Fall würde es sich um eine Pyrroylbenzoësäure und ihr Anhydrid, im zweiten um ein Pyrrolenphtalid und die davon derivirende Säure handeln.

Die beiden letzten Formeln, welche uns die wahrscheinlichsten scheinen auch wegen des Verhaltens der Säure, welches an dasjenige der vom Phtalid abstammenden Oxymethylbenzoësäure erinnert, werden auch durch den Versuch bestätigt.

Nach den bekannten Untersuchungen von V. Meyer und seinen Schülern[1]) sind die Lactone unfähig, mit Hydroxylamin zu reagiren; so kann z. B. im Phtalid der Sauerstoff der Carbonylgruppe nicht durch den Hydroxylaminrest N . OH ersetzt werden. Also nur im Falle, dass die Constitution unseres Anhydrids durch die erste der gegebenen Formeln ausgedrückt würde, dürfte zwischen ihm und dem Hydroxylamin Reaktion eintreten.

Wir haben Hydroxylamin unter den verschiedensten Bedingungen mit dem Anhydrid und der Säure in Reaktion bringen wollen, aber stets mit negativem Erfolg.

Wir haben die Säure in der Kälte und in der Wärme mit einem Ueberschuss von Hydroxylaminchlorhydrat behandelt und in beiden Fällen die Säure unangegriffen zurückerhalten. Wir haben dann das Anhydrid in alkoholischer Lösung während mehrerer Stunden mit einem Ueberschus von salzsaurem Hydroxylamin gekocht und es endlich mit letzterem Körper während 4 Stunden im geschlossenen Rohr auf 170—180° erhitzt, ohne eine Einwirkung im erwarteten Sinne zu beobachten.

Wir schliessen daraus mit einiger Wahrscheinlichkeit, dass das bei 240—241° schmelzende Anhydrid die Constitution eines

»Pyrrolenphtalides«

habe, welches sich aus dem Pyrrol und Phtalsäureanhydrid nach folgender Gleichung bildet:

$$C_4H_5N + C_8H_4O_3 = C_{12}H_7NO_2 + H_2O.$$

Die von ihm abstammende Säure würde man dann als

o-Pyrrolenoxymethylbenzoësäure

oder als

Pyrrolenphenylcarbinol-*o*-carbonsäure

bezeichnen können.

Zur Vervollständigung der im Vorstehenden beschriebenen Versuche halten wir es für nöthig, auch die Einwirkung des Pyrrols auf das Phtalid zu studiren und wir hoffen, der Gesellschaft demnächst darüber Mittheilung machen zu können.

Roma, Istituto Chimico della R. Università, im August 1884.

---

[1]) Diese Berichte XVI, 1781 und XVII, 817.

635. W. Halberstadt: Bestimmung des Atomgewichts des Platins.

[Aus dem unorganischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 23. Dezember.)

Das Atomgewicht des Platins wurde im Jahre 1881 von Seubert [1]) neu bestimmt und gelangte letzterer für dasselbe nach sorgfältiger Analyse des Kalium- und Ammoniumplatinchlorids zur Zahl 194.46. Wenngleich an der Richtigkeit dieser Zahl wohl kaum noch ein Zweifel besteht, hielt ich es dennoch der Mühe werth, zu untersuchen, ob man auch bei nach verschiedenen Methoden ausgeführten Analysen der genannten und anderer Platinverbindungen dasselbe Resultat erhält. In Folgendem theile ich meine diesbezüglichen Versuche mit und will der Kürze halber gleich hier bemerken, dass dieselben die von Seubert berechnete Zahl vollständig bestätigen.

Zur Untersuchung gelangten ausser Kalium- und Ammoniumplatinchlorid auch Platintetrabromid, ferner Kalium- und Ammoniumplatinbromid. Die Bestimmung des Platins geschah sowohl nach der von Seubert angewandten Methode durch Reduktion der Verbindungen im Wasserstoffstrom, als auch auf elektrolytischem Wege, nach A. Classen's [2]) Verfahren, welches eine sehr genaue Bestimmung des Platins zulässt. Chlor und Brom versuchte ich nach verschiedenen Methoden zu bestimmen, doch erhielt ich nach keiner derselben, auch nicht nach der von Seubert angewandten, befriedigende Resultate; der Grund liegt wohl darin, dass die Methoden zur Bestimmung der Halogene nicht die für Atomgewichtsbestimmungen erforderliche Genauigkeit besitzen. In der folgenden Zusammenstellung der Analysen habe ich desshalb die Ergebnisse der Halogenbestimmungen nicht angeführt.

Bei der Analyse der Kaliumsalze wurde der durch Reduktion im Wasserstoffstrome erhaltene Platinschwamm mit Wasser ausgelaugt, die Lösung eingedampft und der Rückstand im bedeckten Tiegel gelinde geglüht; ebenso wurde die vom Platin auf elektrolytischem Wege befreite Lösung behandelt.

Es wurden 300 g Platin in Arbeit genommen und dieses nach dem Bunsen-Schneider'schen Verfahren gereinigt.

Darstellung der Platinverbindungen.

Platintetrabromid. Nach Angabe von V. Meyer und H. Züblin [3]) erhält man dieses durch Erhitzen von Platinschwamm mit wässeriger Bromwasserstoffsäure und Brom im geschlossenen

[1]) Ann. Chem. Pharm. 207, 1.
[2]) Diese Berichte XVII, 2477.
[3]) Diese Berichte XIII, 404.

Glasrohre, Eindampfen der erhaltenen Lösung und Erhitzen des Rückstandes auf 180° C. Die Beständigkeit der Verbindung wird von genannten Autoren besonders hervorgehoben, was mich auch veranlasste, dieselbe zum Zwecke der Atomgewichtsbestimmung in den Bereich meiner Untersuchungen einzubeziehen. Die Darstellung geschah im Wesentlichen nach Meyer's Vorschrift. Bei der Einwirkung von Brom und Bromwasserstoffsäure auf Platin entsteht Wasserstoffplatinbromid. Die Lösung desselben wurde zur Vertreibung des überschüssigen Broms in einer Porzellanschale zur Trockne verdampft und diese Operation, nach Auflösung des Rückstandes in Wasser, wiederholt. Der braunrothe in Wasser leicht lösliche Rückstand wurde nun unter fleissigem Umrühren auf 180—200° C. so lange erhitzt, bis keine Dämpfe von Bromwasserstoff mehr bemerkbar waren. Das Wasserstoffplatinbromid zersetzt sich hierbei in Platintetrabromid und Bromwasserstoff, gleichzeitig entsteht etwas Platinbromür. Der Rückstand wurde mit Wasser ausgekocht, welches unter Zurücklassung des grünbraunen Platinbromürs das Platintetrabromid mit gelbrother Farbe löste. Die Lösung wurde zur Trockne verdampft und der Rückstand zur Zersetzung von allenfalls unverändertem Wasserstoffplatinbromid wieder auf 180° erhitzt und diese Operation, nach Auflösung des Rückstandes in Wasser, Filtriren und Eindampfen der Lösung, abermals vorgenommen.

Bei der Darstellung des Wasserstoffplatinbromids machte ich die Beobachtung, dass es gelingt, dasselbe in schönen, grossen, monoklinen Krystallen zu erhalten, wenn man den Platinschwamm mit nicht zuviel Brom und mit wenig concentrirter Bromwasserstoffsäure (Siedepunkt 126°, Gehalt 67.8 pCt. Bromwasserstoff) einschmilzt und auf 180° erhitzt. Da die Krystalle in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Essigsäure löslich sind, thut man am Besten, sie mit Schwefelkohlenstoff auf einem Asbestfilter auszuwaschen.

Die Eigenschaften des Platintetrabromids sind folgende: es ist ein dunkelbraunes, nicht hygroskopisches, im Wasser schwer lösliches Pulver. Die bei 20° gesättigte Lösung enthält in 100 g nur 0.41 g desselben. In wässerigem Alkohol ist es leichter löslich, sehr leicht in absolutem Alkohol und in Aether. Die alkoholische und die ätherische Lösung zersetzen sich beim Erwärmen und scheiden Platinmohr ab. Von concentrirter Essigsäure wird es wenig, dagegen von Bromwasserstoffsäure reichlich mit schön rother Farbe gelöst. Es gelang mir nicht das Platintetrabromid in krystallinischem Zustande zu erhalten, weder durch Verdunstung der wässerigen Lösung im Vacuum über Schwefelsäure, noch durch Erhitzen der wässerigen und essigsauren Lösung im geschlossenen Rohr auf 200° C.

Die wässerige Lösung des Platintetrabromids giebt mit vielen in Wasser löslichen Metallbromiden, wie Bromkalium, -Natrium, -Am-

monium, -Calcium u. A. hochrothe Niederschläge, die aus concentrirten Lösungen meist feinpulverig, aus verdünnten in deutlich krystallinischem Zustande sich abscheiden.

Verdünntes wässeriges Ammoniak fällt aus der wässerigen Lösung des Platintetrabromids in der Kälte sowohl, wie beim Erwärmen, einen rehfarbigen, in Wasser kaum löslichen Niederschlag, wobei die erst gelbrothe Lösung nahezu farblos wird.

Silbernitrat giebt einen braunrothen Niederschlag.

Durch den galvanischen Strom wird aus der concentrirten wässerigen Lösung bei einigermaassen starken Strömen (2—4 Bunsen'schen Elementen) sehr rasch Platinbromür unter gleichzeitiger Bromentwickelung abgeschieden. Bei Anwendung eines schwachen Stromes (1 Bunsen'sches Element) scheidet sich am negativen Pole das Platin binnen wenigen Stunden schön metallisch, fest an der als Kathode dienenden Platinschale haftend, ab. Gelindes Erwärmen scheint die Zersetzung dadurch, dass das ausgeschiedene Brom schneller ausgetrieben wird, zu begünstigen. Aus einer Auflösung von Platintetrabromid in Bromwasserstoffsäure scheidet sich das Platin bei Anwendung von nur einem Bunsen'schen Elemente schön metallisch aus, einen an der als negativer Pol dienenden Platinschale fest haftenden Ueberzug bildend; stärkere Ströme fällen das Platin als Mohr.

Platintetrabromid ist in Kalium- und Ammoniumoxalat in reichlicher Menge löslich; in Glycerin löst es sich ebenfalls. Die letztere Lösung wird beim Erwärmen zersetzt, indem das Platintetrabromid reducirt wird.

Beim Kochen der wässerigen Lösung mit Natronlauge im Ueberschuss scheidet sich ein gelbrother Niederschlag aus.

Ammoniumplatinbromid. Dieses Salz wurde auf zweierlei Art erhalten. Einerseits wurde eine stark verdünnte, wässerige Lösung von Wasserstoffplatinbromid mit der berechneten Menge Bromammonium versetzt, die Lösung durch Eindampfen concentrirt und der Krystallisation überlassen. Die zuerst ausgeschiedenen Krystalle wurden aus Wasser umkrystallisirt, die Mutterlaugen durch weiteres Eindampfen concentrirt und das aus letzteren gewonnene Salz gesondert analysirt. (Die erste Krystallisation gab beim Umkrystallisiren Salz A; aus der Mutterlauge des letzteren wurde Salz B erhalten; die Mutterlauge der ersten Krystallisation lieferte Salz C). Andererseits wurde das Ammoniumplatinbromid durch Versetzen der wässerigen Lösung von Platintetrabromid mit Bromammonium, sonst auf gleiche Weise wie im ersten Falle, dargestellt. Die so erhaltenen Salze wurden sorgfältig ausgewaschen, bei 100° C. getrocknet, zu einem feinen Pulver zerrieben und abermals bei 100° getrocknet.

Das Ammoniumplatinbromid bildet kleine, carmoisinrothe, in Wasser schwer lösliche, aus Oktaëdern bestehende Krystalle. 100 Ge-

wichtstheile der bei 20° gesättigten Lösung enthalten 0.59 Gew.-Th. des trockenen Salzes.

Kaliumplatinbromid. Das Kaliumsalz wurde genau so, wie das vorher beschriebene Ammoniumsalz dargestellt. Es krystallisirt in schönen, rothen Oktaëdern; 100 Theile der bei 20° gesättigten wässerigen Lösung enthalten 2.02 Theile des trockenen Salzes.

Kalium- und Ammoniumplatinchlorid. Etwa 75 g des gereinigten Platins wurden in Salpeter-Salzsäure gelöst, die Lösung wiederholt mit concentrirter Salzsäure eingedampft, schliesslich mit Wasser verdünnt und unter fortwährendem Einleiten von Chlorgas concentrirt, sodann mit einer unzureichenden Menge Chlorammonium gefällt. Der Niederschlag wurde abfiltrirt und das Filtrat wieder mit einer geringen Menge Chlorammonium versetzt. Diese fraktionirte Fällung wurde noch zweimal vorgenommen und so im Ganzen vier Fraktionen erhalten. Die getrockneten Niederschläge wurden geglüht, das rückständige Platin mit Salzsäure ausgekocht, mit Wasser gewaschen, geglüht und gewogen; hierauf wurde es in Salpeter-Salzsäure gelöst, die Lösung mehrmals mit concentrirter Salzsäure abgedampft, der Rückstand mit Wasser verdünnt, im Chlorstrome eingedampft und schliesslich mit der fünfundzwanzigfachen Menge Wasser verdünnt. Zur Ausfällung wurde die auf das auszufällende Platin berechnete Menge Chlorkalium in seinem fünfundzwanzigfachen Gewichte Wasser gelöst und die Lösung unter Umrühren in die mit Eiswasser gekühlte Platinchloridlösung gegossen. Der Niederschlag wurde wiederholt durch Dekantation mit Wasser gewaschen, sodann im Trichter mit Platinconus unter Zuhülfenahme der Saugpumpe abgesogen und bei 150° C. im Luftbade getrocknet.

Das Ammoniumplatinchlorid wurde auf eben dieselbe Weise wie das Kaliumsalz dargestellt und bei 105° C. getrocknet.

Zusammenstellung
der analytischen Ergebnisse und deren Berechnung.

Platintetrabromid.

1. Zersetzung der Verbindung durch Glühen im Wasserstoffstrom:

No. des Versuchs	Substanz g	Platin g	Platin pCt.	
1	0.6396	0.2422	37.867	
2	1.7596	0.6659	37.844	
3	0.9178	0.3476	37.873	Max.
4	1.1594	0.4388	37.847	
5	1.9608	0.7420	37.842	
6	2.0865	0,7898	37.853	
7	4.0796	1.5442	37.852	
8	6.8673	2.5985	37.839	Min.
[8]	19.4706	7.3690	37.847	

Hieraus ergiebt sich:

Pt : H = 194.2603 : 1 { Min. : 194.19282 : 1 / Max.: 194.47994 : 1

2. Abscheidung des Platins durch Elektrolyse:

No. des Versuchs	Substanz g	Platin g	Platin pCt.
1	1.2588	0.4763	37.837
2	1.4937	0.5649	37.819
[2]	2.7525	1.0412	37.828

Pt : H = 194.10041 : 1

Ammoniumplatinbromid.

I. Darstellung aus Wassersoffplatinbromid und Bromammonium.

Salz A.

1. Zersetzung durch Glühen im Wasserstoffstrom:

No. des Versuchs	Substanz g	Platin g	Platin pCt.
1	0.6272	0.1719	27.408
2	1.0438	0.2865	27.447 Max.
3	1.1724	0.3215	27.422 Min.
4	1.4862	0.4076	27.426
5 *)	1.0811	0.2966	27.435
6 *)	1.3383	0.3672	27.437
[6]	6.7490	1.8513	27.430

Pt : H = 194.49813 : 1 { Min. : 194.27166 : 1 / Max.: 194.66268 : 1

2. Abscheidung des Platins durch Elektrolyse:

No. des Versuchs	Substanz g	Platin g	Platin pCt.
1	1.5586	0.4272	27.409
2	1.6052	0.4397	27.392 Min.
3 *)	3.1229	0.8569	27.439 Max.
[3]	6.2867	1.7238	27.419

Pt : H = 194.39008 : 1 { Min. : 194.12243 : 1 / Max.: 194.58048 : 1

*) Die mit *) bezeichneten Versuche beziehen sich auf das noch einmal umkrystallisirte Salz.

Salz B.

1. Zersetzung durch Erhitzen im Wasserstoffstrom:

No. des Versuchs	Substanz g	Platin g	Platin pCt.
1	1.0096	0.2769	27.426 Max.
2	1.1935	0.3269	27.390 Min.
3	1.3182	0.3611	27.393
4	2.2476	0.6159	27.402
[4]	5.7689	1.5808	27.402

Pt : H = 194.22027 : 1 { Min. : 194.1018 : 1; Max.: 194.45695 : 1

2. Abscheidung des Platins durch Elektrolyse:

No. des Versuchs	Substanz g	Platin g	Platin pCt.
1	1.1612	0.3180	27.386

Pt : H = 194.05556 : 1

Salz C.

1. Zersetzung durch Glühen im Wasserstoffstrom:

No. des Versuchs	Substanz g	Platin g	Platin pCt.
1	1.3358	0.3668	27.451
2	1.7859	0.4899	27.431 Min.
3	4.1641	1.1427	27.441
4 *)	1.1835	0.3250	27.460 Max.
5 *)	2.4003	0.6591	27.459
6 *)	2.5293	0.6940	27.438
[6]	13.3989	3.6775	27.446

Pt : H = 194.64752 : 1 { Min. : 194.60518 : 1; Max.: 194.77599 : 1

2. Abscheidung des Platins durch Elektrolyse:

No. des Versuchs	Substanz g	Platin g	Platin pCt.
1	2.5817	0.7081	27.427
2 *)	1.0231	0.2809	27.456
3 *)	1.6744	0.4591	27.424
[3]	5.2792	1.4481	27.432

Pt : H = 194.49286 : 1 { Min. : 194.37971 : 1; Max.: 194.74503 : 1

II. Ammoniumplatinbromid aus Platintetrabromid und Bromammonium.

Salz A.

1. Zersetzung durch Glühen im Wasserstoffstrom:

No. des Versuchs	Substanz g	Platin g	Platin pCt.	
1	1.7147	0.4705	27.439	
2	2.3014	0.6316	27.444	Max.
3	3.0052	0.8245	27.435	
4 *)	4.8592	1.3329	27.430	Min.
[4]	11.8805	3.2595	27.436	

Pt : H = 194.51872 : 1 { Min. : 194.49286 : 1
Max. : 194.63188 : 1

2. Abscheidung des Platins durch Elektrolyse:

No. des Versuchs	Substanz g	Platin g	Platin pCt.
1	1.6744	0.4591	27.418

Pt : H = 194.37971 : 1

Salz B.

1. Zersetzung durch Glühen im Wasserstoffstrom:

No. des Versuchs	Substanz g	Platin g	Platin pCt.	
1	1.5337	0.4210	27.449	Min.
2	2.0373	0.5594	27.457	
3	2.0939	0.5751	27.465	Max.
[3]	5.6649	1.5555	27.458	

Pt : H = 194.77073 : 1 { Min. : 194.68327 : 1
Max. : 194.83776 : 1

2. Abscheidung des Platins durch Elektrolyse:

No. des Versuchs	Substanz g	Platin g	Platin pCt.
1	1.6052	0.4397	27.392

Pt : H = 194.12243 : 1

Kaliumplatinbromid.

I. Darstellung aus Wasserstoffplatinbromid und Bromkalium.

Salz A.

1. Zersetzung durch Glühen im Wasserstoffstrom:

No. des Versuchs	Substanz g	Platin g	Platin pCt.	Bromkalium g	Bromkalium pCt.
1	2.5549	0.6630	25.940	0.8071	31.590
2	2.6323	0.6831	25.947	0.8318	31.599
3	2.9315	0.7598	25.910 Min.	0.9259	31.584
4	3.4463	0.8939	25.938	1.0895	31.613 Max.
5	4.0081	1.0404	25.957 Max.	1.2653	31.568 Min.
[5]	15.5731	4.0402	25.943	4.9196	31.590

Aus dem Platingehalt ergiebt sich:

$$Pt : H = 194.98762 : 1 \begin{cases} \text{Min.} : 194.73163 : 1 \\ \text{Max.} : 195.12680 : 1 \end{cases}$$

Aus dem Verhältniss des Bromkaliums zum Platin findet man:

$$Pt : H = 195.10605 : 1 \begin{cases} \text{Min.} : 194.48137 : 1 \\ \text{Max.} : 195.34609 : 1 \end{cases}$$

Dasselbe Salz ergab nach nochmaligem Umkrystallisiren:

No. des Versuchs	Substanz g	Platin g	Platin pCt.	Bromkalium g	Bromkalium pCt.
1	3.9554	1.0266	25.954	1.2495	31.589

Aus dem Platingehalt findet man:

$$Pt : H = 195.09903 : 1$$

Aus dem Verhältniss des Bromkaliums zum Platin ergiebt sich:

$$Pt : H = 195.19159 : 1$$

Salz B.

Zersetzung durch Glühen im Wasserstoffstrom:

No. des Versuchs	Substanz g	Platin g	Platin pCt.	Bromkalium g	Bromkalium pCt.
1	2.0794	0.5388	25.911 Min.	0.6558	31.538
2	2.1735	0.5635	25.926 Max.	0.6849	31.511 Min.
3	2.3099	0.5986	25.914	0.7297	31.590 Max.
[3]	6.5628	1.7009	25.917	2.0704	31.547

Aus dem Platingehalt findet man:

$$Pt : H = 194.72045 : 1 \begin{cases} \text{Min.} : 194.65917 : 1 \\ \text{Max.} : 194.80951 : 1 \end{cases}$$

Aus dem Verhältniss des Bromkaliums zum Platin ergiebt sich:

$$Pt : H = 195.17499 : 1 \left\{ \begin{array}{l} \text{Min.}: 194.88995 : 1 \\ \text{Max.}: 195.46243 : 1 \end{array} \right.$$

Salz C.

1. Zersetzung durch Glühen im Wasserstoffstrom:

No. des Versuchs	Substanz g	Platin g	Platin pCt.	Bromkalium g	Bromkalium pCt.
1	1.4085	0.3645	25.880 Min.	0.4446	31.565 Min.
2	2.6166	0.6772	25.881	0.8279	31.640
3	2.6729	0.6923	25.900 Max.	0.8469	31.684 Max.
[3]	6.6980	1.7340	25.888	2.1194	31.642

Aus dem Platingehalt des Salzes berechnet sich:

$$Pt : H = 194.42551 : 1$$

Aus dem Verhältniss des Bromkaliums zum Platin ergiebt sich:

$$Pt : H = 194.37205 : 1$$

2. Abscheidung des Platins durch Elektrolyse:

No. des Versuchs	Substanz g	Platin g	Platin pCt.	Bromkalium g	Bromkalium pCt.
1	2.2110	0.5726	25.898	0.6997	31.647
2	3.1642	0.8188	25.877	0.9983	31.550
[2]	5.3752	1.3914	25.885	1.6980	31.589

Aus dem Platingehalt berechnet sich:

$$Pt : H = 194.39758 : 1$$

Aus dem Verhältniss des Bromkaliums zum Platin ergiebt sich:

$$Pt : H = 194.67609 : 1$$

II. Kaliumplatinbromid aus Platintetrabromid und Bromkalium.

Bei der Abscheidung des Platins auf elektrolytischem Wege wurde erhalten:

No. des Versuchs	Substanz g	Platin g	Platin pCt.	Bromkalium g	Bromkalium pCt.
1	1.9080	0.4947	25.927	0.6025	31.577
2	1.6754	0.4341	25.915	0.5286	31.550
[2]	3.5834	0.9288	25.919	1.1311	31.565

Aus dem Platingehalt ergiebt sich:

$$Pt : H = 194.74280 : 1$$

Aus dem Verhältniss des Bromkaliums zum Platin findet man:

$$Pt : H = 195.08243 : 1$$

Dasselbe Salz ergab nach nochmaligem Umkrystallisiren:

No. des Versuchs	Substanz g	Platin g	Platin pCt.	Bromkalium g	Bromkalium pCt.
1	1.3148	0.3403	25.882	0.4160	31.640
2	1.5543	0.4025	25.895	0.4911	31.596
[2]	2.8691	0.7428	25.889	0.9071	31.616

Aus dem Platingehalte ergiebt sich:

Pt : H = 194.43669 : 1

Aus dem Verhältniss des Bromkaliums zum Platin berechnet sich:

Pt : H = 194.54314 : 1

Ammoniumplatinchlorid.

Salz A.

1. Zersetzung durch Glühen im Wasserstoffstrom:

No. des Versuchs	Substanz g	Platin g	Platin pCt.
1	1.0604	0.4662	43.964 Max.
2	1.3846	0.6087	43.962
3	1.5065	0.6617	43.923 Min.
4	2.3266	1.0227	43.956
[4]	6.2781	2.7593	43.951

Pt : H = 194.5353 : 1 { Min.: 194.4151 : 1; Max.: 194.7423 : 1 }

2. Abscheidung des Platins durch Elektrolyse:

No. des Versuchs	Substanz g	Platin g	Platin pCt.
1	0.9474	0.4161	43.920 Min.
2	1.1069	0.4865	43.951 Max.
3	1.5101	0.6634	43.930
[3]	3.5644	1.5660	43.934

Pt : H = 194.4061 : 1 { Min.: 194.3928 : 1; Max.: 194.6416 : 1 }

Salz B.

1. Zersetzung durch Glühen im Wasserstoffstrom:

No. des Versuchs	Substanz g	Platin g	Platin pCt.
1	1.3808	0.6059	43.880
2	1.7396	0.7638	43.906
[2]	3.1204	1.3697	43.895

Pt : H = 194.1948 : 1

2. Abscheidung des Platins durch Elektrolyse:

No. des Versuchs	Substanz g	Platin g	Platin pCt.
1	0.5345	0.2347	43.910
2	1.6035	0.7044	43.928
3	1.9271	0.8459	43.894
[3]	4.0651	1.7850	43.910

Pt : H = 194.3161 : 1

Salz C.

1. Zersetzung durch Glühen im Wasserstoffstrom:

No. des Versuchs	Substanz g	Platin g	Platin pCt.
1	2.7420	1.2068	44.011
2	3.1882	1.4019	43.971
3	5.4644	2.4035	43.984
[3]	11.3946	5.0122	43.987

Pt : H = 194.9258 : 1 { Min.: 194.7981 : 1, Max.: 195.1157 : 1

Dasselbe Salz ergab nach nochmaligem Umkrystallisiren:

No. des Versuchs	Substanz g	Platin g	Platin pCt.
1	3.4859	1.5321	43.951

Hieraus: Pt : H = 194.6401 : 1

2. Abscheidung des Platins durch Elektrolyse:

No. des Versuchs	Substanz g	Platin g	Platin pCt.
1	1.1046	0.4858	43.979
2	1.4179	0.6233	43.959
[2]	2.5225	1.1091	43.968

Pt : H = 194.7726 : 1

Kaliumplatinchlorid.

Salz A.

1. Zersetzung durch Glühen im Wasserstoffstrom:

No. des Versuchs	Substanz g	Platin g	Platin pCt.	Chlorkalium g	Chlorkalium pCt.
1	1.6407	0.6574	40.069	0.5029	30.651
2	1.9352	0.7757	40.084	0.5921	30.600
[2]	3.5759	1.4331	40.076	1.0950	30.621

Aus dem Platingehalte des Salzes berechnet sich:

Pt : H = 194.12084 : 1

Aus dem Verhältniss des Chlorkaliums zum Platin ergiebt sich:

Pt : H = 194.57602 : 1

2. Abscheidung des Platins durch Elektrolyse:

No. des Versuchs	Substanz g	Platin g	Platin pCt.	Chlorkalium g	Chlorkalium pCt.
1	1.2354	0.4953	40.092	0.3792	30.695
2	2.5754	1.0318	40.063	0.7898	30.667
[2]	3.8108	1.5271	40.073	1.1690	30.676

Aus dem Platingehalte berechnet sich:

Pt : H = 194.09147 : 1

Aus dem Verhältniss des Chlorkaliums zum Platin ergiebt sich:

Pt : H = 194.37332 : 1

Salz B.

1. Zersetzung durch Glühen im Wasserstoffstrom:

No. des Versuchs	Substanz g	Platin g	Platin pCt.	Chlorkalium g	Chlorkalium pCt.
1	1.5793	0.6334	40.106	0.4836	30.621
2	1.6446	0.6595	40.101	0.5049	30.700
[2]	3.2239	1.2929	40.103	0.9885	30.661

Aus dem Platingehalte berechnet sich:

Pt : H = 194.33917 : 1

Aus dem Verhältniss des Chlorkaliums zum Platin ergiebt sich:

Pt : H = 194.61304 : 1

2. Abscheidung des Platins durch Elektrolyse:

No. des Versuchs	Substanz g	Platin g	Platin pCt.	Chlorkalium g	Chlorkalium pCt.
1	1.0933	0.4387	40.126 Max.	0.3355	30.668
2	1.3560	0.5438	40.103	0.4167	30.730
3	1.7345	0.6956	40.104	0.5298	30.545 Min.
4	2.0054	0.8038	40.081 Min.	0.6147	30.652
5	2.0666	0.8291	40.117	0.6356	30.755 Max.
[5]	8.2558	3.3110	40.105	2.5323	30.673

Aus dem Platingehalte berechnet sich:

Pt : H = 194.35162 : 1

Aus dem Verhältniss des Chlorkaliums zum Platin ergiebt sich:

Pt : H = 194.54841 : 1

Salz C.

1. Zersetzung durch Glühen im Wasserstoffstrom:

No. des Versuchs	Substanz g	Platin g	Platin pCt.	Chlorkalium g	Chlorkalium pCt.
1	1.0225	0.4102	40.117	0.3133	30.640
2	2.4046	0.9641	40.094	0.7388	30.724
[2]	3.4271	1.3743	40.101	1.0521	30.699

Aus dem Platingehalte berechnet sich:

Pt : H = 194.31762 : 1

Aus dem Verhältniss des Chlorkaliums zum Platin ergiebt sich:

Pt : H = 194.36056 : 1

2. Abscheidung des Platins durch Elektrolyse:

No. des Versuchs	Substanz g	Platin g	Platin pCt.	Chlorkalium g	Chlorkalium pCt.
1	1.2759	0.5118	40.112	0.3908	30.629
2	1.9376	0.7763	40.065	0.5927	30.589
3	2.3972	0.9608	40.080	0.7355	30.681
4	2.7249	1.0929	40.108	0.8364	30.691
[4]	8.3356	3.3418	40.090	2.5554	30.656

Aus dem Platingehalte berechnet sich:

Pt : H = 194.23463 : 1

Aus dem Verhältniss des Chlorkaliums zum Platin ergiebt sich:

Pt : H = 194.58304 : 1

Salz D.

Zersetzung durch Glühen im Wasserstoffstrom:

No. des Versuchs	Substanz g	Platin g	Platin pCt.	Chlorkalium g	Chlorkalium pCt.
1	5.8344	2.3412	40.127	1.7905	30.688
2	7.1732	2.8776	40.116	2.1998	30.666
[2]	13.0076	5.2188	40.121	3.9903	30.676

Aus dem Platingehalte berechnet sich:

Pt : H = 194.48105 : 1

Aus dem Verhältniss des Chlorkaliums zum Platin ergiebt sich

Pt : H = 194.60267 : 1

Uebersichtliche Zusammenstellung der berechneten Atomgewichtszahlen.

Verbindung	Bezeichnung	Anzahl der Analysen	Zersetzung durch Glühen im Wasserstoffstrom Berechnung aus dem Platingehalt	Zersetzung durch Glühen im Wasserstoffstrom Berechnung aus dem KBr oder KCl : Pt	Zersetzung auf elektrolytischem Wege Berechnung aus dem Platingehalt	Zersetzung auf elektrolytischem Wege Berechnung aus dem KBr oder KCl : Pt	Anzahl der Analysen
Platintetrabromid	—	8	194.2603	—	—	—	—
	—	—	—	—	194.10041	—	2
Ammoniumplatinbromid I	A	6	194.49813	—	194.39008	—	3
	B	4	194.22027	—	194.05556	—	1
	C	6	194.64752	—	194.49286	—	3
» II	A	4	194.51872	—	194.37971	—	1
	B	3	194.77073	—	194.12243	—	1
Kaliumplatinbromid I	A	5	194.98762	195.10605	—	—	—
	A*)	1	194.09903	195.19159	—	—	—
	B	3	194.72045	195.17499	—	—	—
	C	3	194.42551	194.37205	194.39758	194.67609	2
» II	—	—	—	—	194.74280	195.08243	2
» II*)	—	—	—	—	194.43669	194.54314	2
Ammoniumplatinchlorid	A	4	194.5353	—	194.4061	—	3
	B	2	194.1948	—	194.3161	—	3
	C	3	194.9258	—	194.7726	—	2
	C*)	1	194.6401	—	—	—	—
Kaliumplatinchlorid	A	2	194.12084	194.57602	194.09147	194.37332	2
	B	2	194.33917	194.61304	194.35162	194.54841	5
	C	2	194.31762	194.36056	194.23463	194.58304	4
	D	—	—	—	194.48105	194.60267	2
Mittel	—	59	194.54246	194.77061	194.36073	194.62987	38

Als Durchschnittszahl aus allen Versuchen ergiebt sich somit für das Atomgewicht des Platins die Zahl 194.57592.

636. K. Auwers: Zur Kenntniss des Pseudocumenols.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLXXIV.]
(Eingegangen am 23. December.)

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Hofmann habe ich es unternommen, das Phenol des festen, krystallisirten Pseudocumidins nach einigen Richtungen hin genauer zu untersuchen, da mir durch die Güte desselben und besonders des Hrn. Dr. Martius grössere Mengen des letzteren Körpers zur Verfügung gestellt wurden. Ich benutze gern diese Gelegenheit, den genannten Herren meinen aufrichtigen Dank für ihre grosse Gefälligkeit auszusprechen.

Die Arbeit ist noch nicht abgeschlossen, und möchte ich mir vorbehalten, dieselbe nach mehreren, weiter unten angedeuteten Seiten hin zu vervollständigen. Hier will ich die hauptsächlichsten der bis jetzt erlangten Resultate mittheilen.

Als Ausgangsmaterial für sämmtliche Versuche diente das Pseudocumenol, $C_9H_{11}.OH$, welches zuerst von A. Reuter[1]) aus pseudocumolsulfonsaurem Kali durch Schmelzen mit Kali erhalten wurde. Die Constitution dieses Körpers wird nach demselben Autor durch die Formel $C_6H_2(CH_3)_3.OH$ [1, 3, 4, 6] ausgedrückt, eine Auffassung, der sich auch E. Fröhlich[2]) in seiner ausführlichen Discussion der Structur des Pseudocumenols anschliesst. Die Substanz wurde im vorliegenden Falle aus dem schwefelsauren Pseudocumidin in der gewöhnlichen Weise durch die Diazoverbindung hindurch gewonnen. Die Ausbeute an Pseudocumenol war um so besser, je verdünnter die Lösung des Salzes war und je langsamer die Zersetzung der Diazoverbindung bewirkt wurde. Im anderen Falle bildeten sich gegen 50—60 pCt. harziger Producte. Reuter giebt den Schmelzpunkt der Verbindung zu 69°, den Siedepunkt zu 240° an; das zu den Versuchen verwandte, in hellgelben, feinen Nadeln krystallisirte Product schmolz bei 70°, das durch Destillation nochmals gereinigte bei 73°. Der Siedepunkt lag bei 232°.

Trimethyl-*o*-oxybenzaldehyd, $C_6H(CH_3)_3.CHO.OH$ [1, 3, 4; 5; 6].

Zunächst wurde nach Reimer-Tiemann[3]) die Einwirkung von Chloroform in alkalischer Lösung auf das ψ-Cumenol studirt. Der Versuch musste jedoch in bedeutend grösserer Verdünnung angestellt

---

[1]) Diese Berichte XI, 29.
[2]) Diese Berichte XVII, 2676 ff.
[3]) Diese Berichte IX, 824.

werden, als die genannten Forscher a. a. O. vorschreiben, da in concentrirten alkalischen Flüssigkeiten das ψ-Cumenol fast vollständig verharzt; doch betrug auch nach dieser Abänderung die Ausbeute an Oxyaldehyd nur wenige — etwa fünf — Procente der angewandten Menge des Phenols. 1 Theil ψ-Cumenol wurde mit 1 Theil Aetznatron in etwa 50 Theilen Wasser gelöst und unter allmählichem Zusatz von 1 Theil Chloroform 3—4 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Nach Ansäuerung der gelbrothen Flüssigkeit mit Salzsäure liess sich aus ihr mit Wasserdampf ein hellgelbes Oel übertreiben, während gleichzeitig sich aus dem Destillat weisse Nadeln in geringer Menge abschieden. Das Oel erstarrte zum Theil krystallinisch und war nur theilweise in Natronlauge löslich. Nach viertelstündigem Digeriren mit verdünntem Alkali blieb ein hellbrauner Körper zurück, während aus dem rothgelben Filtrat durch Salzsäure ein gelber Niederschlag gefällt wurde. Derselbe erwies sich als ein Gemenge von unverändertem Phenol und Oxyaldehyd; die Trennung beider Substanzen gelang durch Waschen mit Alkohol und fractionirte Krystallisation aus demselben, da das ψ-Cumenol in ihm sehr leicht, der Oxyaldehyd aber nur mässig löslich ist. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol wurde reiner Oxyaldehyd in hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 105—106° gewonnen.

Eine Analyse ergab folgende Zahlen, die auf den gewünschten Körper $C_{10}H_{12}O_2$ stimmten:

	Theorie für $C_{10}H_{12}O_2$	Versuch
C	73.17	73.54
H	7.32	7.44

Die Substanz ist in kaltem Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol mässig leicht, in Aether, Chloroform und Eisessig sehr leicht löslich. Sie sublimirt unzersetzt. Als Aldehyd bildet sie in ammoniakalischen Silberlösungen einen Silberspiegel. Da bei der Chloroformreaction erfahrungsgemäss nur Ortho- und Paraverbindungen entstehen, die Parastellung zur Hydroxylgruppe im Pseudocumenol aber durch eine Methylgruppe besetzt ist, so muss der vorliegende Körper ein Trimethyl-*o*-oxybenzaldehyd von der Formel

$$C_6H(CH_3)_3CHO.OH\ [1, 3, 4; 5; 6]$$

sein. In der That zeigt er alle für die Orthooxyaldehyde charakteristischen Eigenschaften: er ist mit Wasserdämpfen flüchtig, giebt mit Eisenchlorid eine starke Blaufärbung und färbt sich mit Ammoniak intensiv gelb.

In weit grösserer Menge, etwa 30 pCt., hatte sich bei der Chloroformreaction ein anderer Körper gebildet, der, wie bemerkt, bei der Behandlung des übergetriebenen Oeles mit Alkalien ungelöst zurückblieb. Er zeichnete sich durch seine grosse Krystallisationsfähigkeit

aus und wurde leicht aus Alkohol in centimeterlangen, dicken, glänzenden Prismen und Tafeln erhalten, die in kaltem Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig ziemlich leicht löslich waren. Der Schmelzpunkt lag bei 98—99°. Die Substanz war chlorhaltig; die Zahlen der Analysen stimmten auf eine Verbindung von der empirischen Zusammensetzung

$$C_{10}H_{12}Cl_2O.$$

	Theorie für $C_{10}H_{12}Cl_2O$	Versuch I.	II.	III.	IV.
C	54.79	55.01	54.84	54.44	—
H	5.48	5.93	5.78	5.71	—
Cl	32.42	—	—	—	32.76

Die Constitution dieses Körpers hat sich bis jetzt noch nicht sicher feststellen lassen, doch erscheint die Annahme, dass ein substituirtes Oxybenzalchlorid, $C_6H(CH_3)_3 . CHCl_2 . OH$, vorliegt, unhaltbar wegen der grossen Beständigkeit, die der Körper Alkalien gegenüber zeigt; man kann ihn stundenlang mit Aetzalkalien oder Kalkmilch im Rohre auf 100—110° erhitzen, ohne dass er sich verändert, während ein Körper von der angegebenen Structur hierbei einen Oxyaldehyd, resp. Oxyalkohol und Oxysäure liefern müsste. Steigert man jedoch die Temperatur, so verharzt die Substanz in steigendem Maasse. Das gleiche Verhalten zeigt sie gegen concentrirte Säuren, selbst aus ihrer Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird sie bei 100° durch Wasser unverändert wieder ausgefällt, doch tritt auch hier bei höherer Temperatur Verharzung ein.

Möglicherweise ist der Körper ein Dichlormethyläther des Pseudocumenols von der Formel $C_6H_2(CH_3)_3O . CHCl_2$, der sich nach der Gleichung

$$C_6H_2(CH_3)_3ONa + ClCHCl_2 = C_6H_2(CH_3)_3O . CHCl_2 + NaCl$$

gebildet haben könnte. Für diese Auffassung spricht der Umstand, dass, wenn die Substanz mit Säuren auf höhere Temperatur erhitzt wird, bei beginnender Verharzung der charakteristische, aromatische Geruch derselben verschwindet und dafür der Phenolgeruch auftritt, so dass wenigstens theilweise eine Rückbildung von ψ-Cumenol eingetreten zu sein scheint; doch liess sich bis jetzt ψ-Cumenol aus der Harzmasse in nachweisbarer Menge nicht isoliren. Auch die Reduction der Verbindung mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung führte zu keinem entscheidenden Resultat, da neben einem Harz nur sehr geringe Mengen eines mit Wasserdämpfen flüchtigen Oeles erhalten wurden.

Bei verschieden abgeänderten Versuchen, durch Digestion von Pseudocumenolnatrium mit Chloroform lediglich die Chlorverbindung darzustellen, bildete sich stets ein Gemenge derselben mit Oxyaldehyd.

Gleichzeitig wurden Versuche angestellt, um auch aus gewöhnlichem Phenol mit Hülfe von Chloroform und Alkali eine entsprechende Verbindung zu gewinnen. Dieselben führten in der That schliesslich zu einer chlorhaltigen Materie; da dieselbe jedoch bis jetzt nur in geringen Mengen erhalten worden ist und sich ausserdem sehr schwierig von anhaftenden Verunreinigungen befreien lässt, so müssen erst weitere Versuche lehren, ob ein einheitlicher, dem oben beschriebenen analoger Körper entstanden ist, oder der Chlorgehalt der Substanz nur von zufälligen Beimengungen herrührt.

Auch die Reaction zwischen Pseudocumenol und Tetrachlorkohlenstoff hat bis jetzt noch nicht zu einem bestimmten Ergebniss geführt.

Es erschien weiter von Interesse zu untersuchen, ob man vom Pseudocumenol aus durch die Nitro- und Amidoverbindungen hindurch zu mehrwerthigen Phenolen gelangen könnte. Die bis jetzt auf diesem Wege erlangten Resultate sollen hier folgen.

m-Mononitropseudocumenolsalpetersäureester, $C_6H(CH_3)_3NO_2.O.NO_2$ [1, 3, 4; 2; 6].

Trägt man ψ-Cumenol in die sechsfache Menge gut gekühlter, rother rauchender Salpetersäure nach und nach ein und giesst die dunkelrothe Reactionsflüssigkeit in Wasser, so scheidet sich eine gelbweisse, klebrige Masse ab, die bald erstarrt. Nach dem Abpressen zwischen Fliesspapier braucht die Substanz zur vollkommenen Entfärbung und Reinigung nur mit kaltem Alkohol oder Aether gewaschen zu werden. Durch freiwilliges Verdunsten einer in der Kälte hergestellten ätherischen Lösung erhält man den Körper in schönen, stark glänzenden, rhombischen Tafeln und Prismen, die bei 84° unter Zersetzung schmelzen. Die Analysen ergaben, dass zwei Nitrogruppen in das ψ-Cumenol eingetreten waren, also ein Körper $C_9H_{10}N_2O_5$ sich gebildet hatte:

	Theorie für $C_9H_{10}N_2O_5$	Versuch I.	II.	III.
C	47.79	48.10	47.21	—
H	4.42	5.15	4.45	—
N	12.39	—	—	12.54

Auf die angegebene Weise wurden 60—70 pCt. der theoretischen Ausbeute erhalten. Geht die Reaction in essigsaurer Lösung vor sich, so erhält man denselben Körper in ungefähr gleicher Ausbeute.

Der Körper ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol, Aether und Eisessig schwer, in Chloroform dagegen sehr leicht löslich. In wässrigen Aetzalkalien löst er sich beim Erwärmen leicht mit rother Farbe auf, doch erleidet er hierbei eine Zersetzung, denn aus der Lösung wird durch Salzsäure nicht mehr der ursprüngliche Körper, son-

dern eine schmierige, gelbe Masse gefällt, und gleichzeitig salpetrige Säure in Freiheit gesetzt. Die Verbindung ist überhaupt durch ihre grosse Zersetzlichkeit ausgezeichnet: durch Alkalien wird sie auch in der Kälte zersetzt, nur langsamer, ferner durch Wasser schon bei 40°, mit Alkohol oder Aether bei noch niedrigeren Temperaturen. In allen diesen Fällen konnte mit Hülfe einer Jodkaliumstärkelösung die Bildung von salpetriger Säure nachgewiesen werden, aber auch das Zersetzungsproduct ist noch stickstoffhaltig. Die beiden Nitrogruppen der Substanz sind also verschieden gebunden; aus der Thatsache, dass nach Abspaltung der einen von ihnen der Körper leicht löslich in Alkalien ist, vorher aber unlöslich, folgt, dass in dem ursprünglichen Körper der Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch NO_2 ersetzt ist, d. h. die Verbindung ist der Salpetersäureester eines Mononitropseudocumenols, während man sonst bei Nitrirung von Phenolen ausschliesslich Eintritt von Nitrogruppen in den Kern beobachtet hat. Das schmierige Zersetzungsproduct ist noch nicht näher untersucht worden, voraussichtlich wird in ihm ein Mononitropseudocumenol enthalten sein. Aus einem gleich zu besprechenden Grunde ist es wahrscheinlich, dass die Nitrogruppe am Kerne der Verbindung sich in der Metastellung zur Hydroxylgruppe befindet, so dass die Constitution des Körpers durch die Formel $C_6H(CH_3)_3 . NO_2 . O . NO_2$ [1, 3, 4; 2; 6] veranschaulicht wird.

m-Amidopseudocumenol,
$C_6H(CH_3)_3 . NH_2 . OH$ [1, 3, 4; 2; 6].

Löste man den Salpetersäureester in Eisessig auf und fügte das gleiche Volum concentrirter Salzsäure hinzu, so trat auf Zusatz von Zinn eine starke Wasserstoffentwicklung ein; gleichzeitig entwich salpetrige Säure, welche, schon durch den Eisessig aus der Substanz frei gemacht, durch die Reactionswärme völlig ausgetrieben wurde. Nach Ausfällung des Zinnes und Eindampfung des Filtrates krystallisirte ein schwach gelbbraun gefärbtes Salz einer Base aus, die aus der Lösung des Salzes durch Aetzalkalien, Ammoniak und Alkalicarbonate als ein weisser, an der Luft allmählich hellbraun werdender Körper gefällt wurde. Die Base ist leicht löslich in Aetzalkalien sowohl wie in Säuren, schwieriger in Ammoniak und Soda, und ist durch dieses Verhalten als ein Amidophenol charakterisirt. In der That erwies sie sich als identisch mit dem von Liebermann[1]) aus Phenylazocumenol erhaltenen Oxycumidin. Die Liebermann'sche Base schmilzt bei 166—167°, die vorliegende bei 164—165°, beide sind sublimirbar, und wie jene giebt diese mit nitrosohaltiger concentrirter

[1]) Diese Berichte XVII, 886.

Schwefelsäure eine rothviolette, mit Eisenchlorid aber eine vergängliche Rothfärbung. Auch eine Stickstoffbestimmung im salzsauren Salze wies unzweifelhaft auf ein Monoamidopseudocumenol hin.

In der Verbindung könnte die Amidogruppe zu der Hydroxylgruppe die Ortho- oder die Metastellung einnehmen; da nach Liebermann's Angabe der Körper keine Anhydrobasen liefert, so erscheint der zweite Fall als der wahrscheinlichere, und es darf demgemäss auch für die Nitrogruppe im Kern des Salpetersäureesters, wie es in der oben gewählten Formulirung bereits geschehen, die Metastellung angenommen werden.

Die Umwandlung der Base in das entsprechende zweiwerthige Phenol soll demnächst versucht werden.

Dinitropseudocumenol, $C_6(CH_3)_3.(NO_2)_2.OH[1, 3, 4; 2, 5; 6]$.

Sehr bemerkenswerth erscheint das Verhalten des Salpetersäureesters zu Ammoniak. Durch wässriges Ammoniak wird er wie durch Aetzalkalien zersetzt. Fügt man aber 5—10 ccm concentrirten alkoholischen Ammoniaks zu etwa ein Gramm der Substanz, so wird dieselbe zunächst unter ziemlich lebhafter Wärmeentwicklung klar gelöst, nach kurzer Zeit aber krystallisirt ein neuer Körper in feinen Nadeln aus der dunkelrothen Flüssigkeit. Es ist nöthig, die angegebenen Mengenverhältnisse ungefähr einzuhalten, da bei geringerem Zusatz von Ammoniakflüssigkeit die Wärmeentwicklung so stark wird, dass unter plötzlichem Aufschäumen Zersetzung erfolgt, bei grösserem aber der neu gebildete Körper in Lösung bleibt und beim Ausfällen oder Verdunsten der Lösung sich gleichfalls grösstentheils zersetzt. Doch sind auch unter den angegebenen Bedingungen die Ausbeuten bisher nur gering gewesen, da eine Abspaltung von salpetriger Säure bei einem grossen Theil der angewandten Substanz nicht zu vermeiden war. Nach Neutralisirung des Ammoniaks durch ein paar Tropfen Salzsäure wurde der ursprünglich rothe Körper — wahrscheinlich ein unbeständiges Ammoniumsalz — gelb und lässt sich schliesslich aus Alkohol in rein gelben, gekreuzten oder büschelförmig verwachsenen Krystallen erhalten, die bei 110° ohne Zersetzung schmelzen. Der Analyse zufolge ist der Körper mit dem Salpetersäureester isomer:

	Theorie für $C_9H_{10}N_2O_5$	Versuch
C	47.79	47.56
H	4.42	4.62
N	12.39	—

Der Körper ist unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig, zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser, Alkohol u. s. w., verpufft aber, wenn er über

seinen Schmelzpunkt erhitzt wird. In wässrigen Alkalien löst er sich sehr leicht mit tiefrother Farbe ohne Veränderung, das Phenolhydroxyl ist in ihm also intact, und enthält er beide Nitrogruppen im Kern. Durch Atomumlagerung entsteht mithin unter dem Einfluss des alkoholischen Ammoniaks aus dem Salpetersäureester des *m*-Mononitropseudocumenols das Dinitropseudocumenol,

$$C_6(CH_3)_3(NO_2)_2 . OH \; [1, 3, 4; 2, 5; 6].$$

Dipseudocumenol oder Hexamethyldiphenol

$$OH . (CH_3)_3HC_6 - C_6H(CH_3)_3 . OH.$$

Wie oben erwähnt, bildet sich bei der Pseudocumenoldarstellung ein schwarzbraunes Harz, das mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist. Es gelang durch Behandlung mit Alkohol dieser Harzmasse weisse Krystalle zu entziehen, die aus Eisessig leicht in glänzenden, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 172° erhalten wurden. Denselben Körper fand bald darauf Prof. Hofmann[1]) in dem Harze, welches bei der Darstellung der Pseudocumenoläther aus Pseudocumidin mit Alkohol und salpetriger Säure zurückbleibt. Die Analysen ergaben Zahlen, welche auf ein Dipseudocumenol $[C_6H(CH_3)_3OH]_2 = C_{18}H_{22}O_2$ stimmten:

	Theorie für $C_{18}H_{22}O_2$	Versuch I.	Versuch II.	Theorie für $C_9H_{12}O$
C	80.00	80.19	80.00	79.41
H	8.15	8.22	8.25	8.82

Entsprechend dieser Auffassung als Dipseudocumenol ist die Substanz in Aetzalkalien vollkommen, wenn auch nur schwer, löslich und wird durch Säuren unverändert wieder ausgefällt. In kaltem Wasser ist sie unlöslich, in Alkohol und Eisessig ziemlich schwer, in Aether und Chloroform leicht löslich.

Die Ausbeute betrug nur $2^1/_2$ pCt. der angewandten Menge ψ-Cumidins, sehr erwünscht war es daher, eine vortheilhaftere Darstellungsweise der Substanz aufzufinden, durch welche überdies die Constitution des Körpers weitere Bestätigung fand. Prof. Hofmann[2]) hat durch Behandlung des tetramethylirten Phenols mit Kaliumbichromat und Essigsäure einen Körper erhalten, der in seinen Eigenschaften dem oben beschriebenen analog ist. Der gleichen Behandlung wurde das ψ-Cumenol unterworfen. Setzt man zu ψ-Cumenol in Eisessig eine concentrirte Auflösung von halb so viel Kaliumbichromat in Eisessig, so tritt nach kurzem Stehen, schneller noch bei gelindem Er-

[1]) Diese Berichte XVII, 1918.

[2]) Privatmittheilung.

wärmen die Oxydation des ψ-Cumenols ein, und beim langsamen Verdunsten der Lösung krystallisirt ein Körper aus, der ohne weitere Reinigung nahezu denselben Schmelzpunkt wie das Dipseudocumenol zeigt, nämlich 169°, und auch in seinen Löslichkeitsverhältnissen sowie seinem Verhalten gegen Alkalien mit jenem übereinstimmt. Die Reaction verläuft demnach einfach nach der Gleichung:

$$2\,C_9H_{12}O + O = C_{18}H_{22}O_2 + H_2O.$$

Dipseudocumenolmethyläther.

Um die auf beiden Wegen erhaltenen Producte weiter zu identificiren und auf ihre Phenolnatur zu prüfen, wurden beide methylirt. Ein Aequivalent Dipseudocumenol wurde mit 2 Aeq. Aetzkali und 2 Aeq. Jodmethyl in Methylalkohol gelöst und 6 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Die röthliche Reactionsflüssigkeit hinterliess nach dem Eindunsten auf dem Wasserbade eine gelbweisse Masse, die aus Eisessig und dann mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt, schliesslich in weissen Nadeln, die bei 124° schmolzen, erhalten wurde; und zwar entstand dieser Körper aus den beiden, verschieden gewonnenen Materien in der nämlichen Weise.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

	Theorie für $(C_9H_{10}O)_2{<}^{CH_3}_{CH_3} = C_{20}H_{26}O_2$	Versuch I.	Versuch II.	Theorie für $(C_9H_{10}O)_2{<}^{H}_{CH_3} = C_{19}H_{24}O_2$
C	80.54	79.81	80.06	80.28
H	8.72	8.78	8.60	8.45

Die gefundenen Zahlen stimmen besser für einen Monomethyläther, doch war die Substanz schwer verbrennlich, und spricht auch ihr Verhalten gegen Alkali für die Annahme, dass sie einen Dimethyläther des Dipseudocumenols darstellt. Um aber das Vorhandensein zweier Hydroxylgruppen im Dipseudocumenol mit grösserer Sicherheit nachzuweisen, sollen Aether höherer Alkyle dargestellt werden, weil bei ihnen die Differenzen in der Zusammensetzung zwischen Mono- und Diäther schärfer hervortreten, und die Natur der Substanz durch die Analyse sicher festgestellt werden kann.

637. Arthur Michael und John F. Wing: Ueber die optisch-inactive Asparaginsäure.

(Eingegangen am 27. December.)

Das uns soeben zukommende Heft der Berichte enthält eine Abhandlung A. Behrmann und A. W. Hofmann, welche uns veranlasst, über eine noch nicht vollendete Arbeit kurz zu berichten.

Bekanntlich hat Dessaignes[1]) vor mehreren Jahren die merkwürdige Entdeckung gemacht, dass durch Erhitzen des sauren äpfelsauren Ammoniums, oder des nämlichen Salzes der Fumar- oder Maleïnsäure, und nachfolgende Behandlung mit Säuren eine optisch-inactive Asparaginsäure gebildet wird. Diese Säure wurde von Wolf[2]) und etwas später von Pasteur[3]) ausführlich untersucht. Die abnorme Bildungsweise einer Amidosäure aus einem Ammoniumsalz durch Erhitzen, sowie dass nicht nur die inactive Säure sondern auch die Salze derselben in ihren Eigenschaften von denen der activen Säure sehr abweichen, dürfte der Grund sein, dass man der Auffassung der Dessaignes'schen Säure als eine Amidosäure nicht vollen Glauben schenkte.

Wir haben versucht die active Asparaginsäure durch Erhitzen in eine inactive Säure überzuführen und erreichten dieses Ziel sehr glatt durch mehrstündiges Erhitzen der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes auf 170—180°[4]). Die Untersuchung der auf diese Weise erhaltenen optisch-inactiven Asparaginsäure zeigte, dass sie, soweit die Vergleichung bis jetzt geschehen ist, identisch mit der Dessaignes'schen Säure ist; wodurch der Beweis gebracht wird, dass letzterer wirklich die Constitution einer Amidobernsteinsäure zukommt. Wir beschäftigen uns mit der Untersuchung des Verhaltens von Ammoniumsalzen der Oxysäuren, sowie der ungesättigten Säuren und hoffen, unter Anderem eine inactive Glutaminsäure zu erhalten. Die Details dieser Untersuchung werden in dem American Journal of Chemistry erscheinen.

Tufts College, den 9. December.

---

[1]) Comptes rendus 30, 324; 31, 432.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 75, 293.

[3]) Ann. chim. phys. [3] 34, 30.

[4]) Die Ueberführung der in der Natur vorkommenden basischen Verbindungen, durch Erhitzen der wässerigen Lösung ihrer Salze, in inactive Verbindungen wird im hiesigem Laboratorium weiter verfolgt. Versuche zur Ueberführung des Coniins in eine optisch-inaktive Base sind bereits im Gange.

A. Michael.

638. F. Krafft und Th. Brunner: Ueber den bei der Destillation von Ricinusöl im Vacuum erhaltenen unlöslichen Rückstand.

(Eingegangen am 25. December.)

Unter vorstehender Aufschrift hat neuerdings Hr. Leeds [1]) die Aufmerksamkeit auf den kautschukähnlichen Körper gelenkt, welcher zuerst von Bussy und Lecanu [2]) beobachtet, späterhin von Stanek [3]) und von Bouis [4]) untersucht worden ist. Die merkwürdigen Eigenschaften dieser Substanz und ihr Auftreten bei einem häufig benutzten Darstellungsprocess geben in der That der noch unbeantworteten Frage nach der Natur derselben einiges Interesse. Im verflossenen Sommer haben wir die Bearbeitung dieses Gegenstandes in Angriff genommen. Hierbei ergaben sich zunächst die folgenden Resultate.

Der bei der Destillation des Ricinusöls im luftverdünnten Raume (übrigens auch unter gewöhnlichem Druck) unter plötzlichem Festwerden des rückständigen Retorteninhaltes gebildete Körper wurde wiederholt mit Aether extrahirt und zwischendurch sorgfältig zerrieben. Das so erhaltene, trocken kaum mehr elastische, fast farb- und geruchlose Produkt wurde analysirt, theils nachdem es durch anhaltendes Verweilen im Exsiccator (I und II), theils nachdem es durch mehrstündiges Trocknen im Wasserbade unter 15 Millimeter Druck (III, IV und V) vom anhaftenden Aether vollständig befreit worden war. Hierbei wurden nun die folgenden Zahlen erhalten:

	Gefunden					Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	V.	$(C_{11}H_{20}O_9)_n$
C	70.91	71.70	71.20	70.62	70.86	71.74 pCt.
H	10.57	10.50	10.39	10.32	10.97	10.87 »

Diese Zahlen stimmen unter sich befriedigend überein, weichen aber von denjenigen früherer Beobachter wesentlich ab. Es fanden:

	Stanek		Bouis	Leeds
	I.	II.		
C	77.11	77.20	73.2	76.47 pCt.
H	10.77	10.77	10.9	10.69 »

Eine Erklärung aller dieser Differenzen ergiebt sich möglicherweise aus Unterschieden in der Durchführung der Reinigung etc., dürfte jedoch um so schwieriger sein, als namentlich die früheren

[1]) Diese Berichte XVI, 290.
[2]) Journ. Pharm. 13, 57.
[3]) Journ. pr. Chem. 63, 138.
[4]) N. Ann. Chim. Phys. 44, 80.

Analysen sehr wenig übereinstimmen. Sicherlich wurden auch die obigen neuen Verbrennungen nicht mit einem vollständig reinen Präparate ausgeführt. In Verbindung mit den nachfolgenden Thatsachen gestatten sie jedoch den Schluss, dass in dem festen Rückstande von der Ricinusöldestillation ein Polymerisationsprodukt der Undecylensäure $C_{11}H_{20}O_2$ vorliege. Dasselbe ist in seiner Entstehung (unter dem Einfluss der Wärme) und seinem Gesammtverhalten sehr ähnlich demjenigen, welches Fittig und Engelhorn vor mehreren Jahren für die Methacrylsäure entdeckt und beschrieben haben [1]).

Durch Alkalien lässt sich der kautschukähnliche Körper aus Ricinusöl leicht verseifen und giebt bei anhaltendem Schmelzen mit Kalihydrat greifbare Mengen einer Säure, die den Siedepunkt und die wesentlichsten Eigenschaften der Nonylsäure besitzt. Nach mehrtägigem Erhitzen auf 50—60° mit dem vierfachen Gewichte rauchender Salpetersäure entstand ein öliges Produkt, aus welchem durch Ausziehen mit Wasser und Umkrystallisiren leicht Sebacinsäure (beob. Schmp. 128°) isolirt werden konnte.

Aus der Undecylensäure erhält man bekanntlich bei Einwirkung der gleichen Reagentien die nämlichen Körper [2]). Dieser Umstand in Verbindung mit unseren analytischen Belegen führt zu der Ansicht, dass der Rückstand der Ricinusöldestillation nach der Aetherextraktion und im reinen Zustande nichts anderes als polymerisirte Undecylensäure ist. Es lag nahe, die Bildung desselben der sehr hohen Temperatur zuzuschreiben, welcher die Undecylensäure im Augenblicke ihrer Entstehung aus dem stark erhitzten Ricinusöl ausgesetzt ist. In der That bildet sich der kautschukähnliche Körper in beträchtlicher Menge aus vollständig reiner Undecylensäure. Man braucht dieselbe nur im Einschmelzrohr einige Stunden über 300° (aber nicht bis zu einer Wasser- oder Kohlensäureabspaltung) zu erhitzen und den öligen Röhreninhalt abzudestilliren, bis das im Siedekolben verbleibende plötzlich zu einer schwach gelb gefärbten, amorphen und sich aufblähenden Masse erstarrt. Die vollständige Untersuchung und Identificirung dieses Produktes wurde durch eine weitere, wesentlich neue Beobachtung in den Hintergrund gedrängt.

Unterwirft man, wie vorstehend erhitzte, Undecylensäure (zweckmässig aus einem Siedegefäss mit geringer Steighöhe) unter 15 Millimeter der Destillation, so geht zuerst unveränderte Undecylensäure über, dann steigt das Thermometer sehr rasch um etwa 100° und es destillirt nunmehr unter Zurückbleiben des bekannten Endrückstandes bei obigem Druck zwischen circa 265—275° ein in der Vorlage beim Abkühlen leicht krystallinisch erstarrender Körper. Derselbe lässt

---

1) Ann. Chem. Pharm. 200, 70.

2) Diese Berichte X, 2034; XI, 1412.

sich sehr leicht reinigen, wenn man ihn zur Beseitigung von Beimengungen und etwaigen Zersetzungsprodukten der ersten Destillation einer zweiten unterwirft, welche man nur solange fortsetzt, bis das Thermometer auf circa 250° gestiegen ist. Der jetzt verbliebene Rückstand beträgt circa 15 pCt. vom Gewicht der verwandten Undecylensäure, während die Hälfte der letzteren wieder gewonnen wird. Das neue Umwandlungsprodukt der Undecylensäure wird zuerst in der Kälte und hierauf bei Zimmertemperatur scharf ausgepresst, und schliesslich aus schwachem Weingeist in einer Kältemischung umkrystallisirt. Das so erhaltene Präparat schmolz bei 29—30° und gab bei der Verbrennung scharf auf die Formel der Undecylensäure stimmende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$(C_{11}H_{20}O_2)_n$
C	71.81	71.75	71.74 pCt.
H	11.13	10.93	10.87 »

Vergleicht man den unter 15 Millimeter bei circa 275° liegenden Siedepunkt mit anderen genau festgestellten Siedepunkten z. B. demjenigen der Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$, welche unter 15 Millimeter bei 230° (uncorr.; 232 corr.) destillirt, so kommt man zu der Ansicht, dass hier eine Biundecylensäure $C_{22}H_{40}O_4$ vorliege. Die Analyse des Silbersalzes (durch Fällen der weingeistigen ammoniakalischen Lösung mit überschüssigem weingeistigem Silbernitrat dargestellt) bestätigt diese Annahme:

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{22}H_{39}O_4Ag$
C	55.38	—	—	55.59 pCt.
H	8.29	—	—	8.21 »
Ag	—	22.94	22.86	22.74 »

Somit verwandelt sich die einbasische Undecylensäure durch Verdoppelung des Moleküls in eine anscheinend immer noch einbasische Biundecylensäure $C_{22}H_{40}O_4$.

Näheren Aufschluss über dieselbe wird die Fortsetzung dieser Arbeit ergeben.

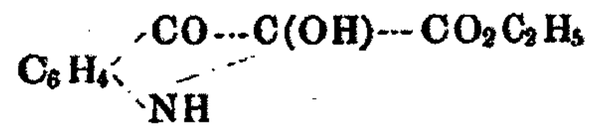
Basel, Universitätslaboratorium, im December 1884.

639. Adalbert Rössing: Beobachtungen über innere Condensationen bei Abkömmlingen des Salicylaldehyds.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLXXV; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.]

Die inneren Condensationen, welche man bisher bei orthohydroxylirten und orthoamidirten aromatischen Verbindungen beobachtet hat, sind immer in der Weise erfolgt, dass unter Abspaltung von Wasser, Essigsäure u. s. f. eine in der Orthobeziehung zu dem Wasser- bezw. Ammoniakrest stehende Atomgruppe in Verbindung mit dem Sauerstoffatom des ersteren, resp. dem Stickstoffatom des letzteren getreten ist. Die Producte dieser inneren Condensationen sind Verbindungen, in deren Molekülen nach unseren gegenwärtigen Anschauungen zwei ringförmig angeordnete Atomgruppen mit zwei gemeinsamen Kohlenstoffatomen angenommen werden müssen. Die eine dieser Atomgruppen enthält die sechs Kohlenstoffatome des Benzolrings; als integrirende Glieder der zweiten geschlossenen Atomkette, welche im Folgenden als Seitenring bezeichnet werden soll, sind ausser den erwähnten gemeinsamen beiden Kohlenstoffatomen zur Zeit Kohlenstoff-, Stickstoff-, Sauerstoff- und Schwefelatome beobachtet worden. So finden sich z. B. ausserhalb des Benzolkerns im Seitenring Atome von Kohlenstoff und Stickstoff in den Körpern der Indigogruppe und den Verbindungen der Chinolinreihe, sowie in den sogenannten Anhydroverbindungen, d. h. den Condensationsproducten, welche aus organischen Säuren und in benachbarter Stellung diamidirten aromatischen Substanzen entstehen, Atome von Kohlenstoff und Sauerstoff in den Cumarinen, Atome von Stickstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff in den Condensationsproducten aus Orthoamidophenol und organischen Säuren, Atome von Stickstoff, Kohlenstoff und Schwefel in den Condensationsproducten aus Orthoamidothiophenol und organischen Säuren, u. s. f.

Wenn die genannten Verbindungen unter der Einwirkung starker chemischer Agentien zersetzt werden, so erfolgt die Sprengung der Seitenringe nicht immer an der nämlichen Stelle, an welcher die Schliessung stattgefunden hat. Es ist dies besonders von einigen Verbindungen der Indigogruppe und Gliedern der Chinolinreihe nachgewiesen worden. So wird z. B. durch Oxydationsmittel unter geeigneten Bedingungen der Indoxanthinsäureäthyläther [1]):



[1]) A. Baeyer, diese Berichte XV, 778.

in Aethyloxalylanthranilsäure: $C_6H_4<\begin{matrix}CO_2H\\NH\end{matrix}---CO---CO_2C_2H_5$,

das Methylketol [1]): $C_6H_4<\begin{matrix}CH=C---CH_3\\NH\end{matrix}$

in Acetanthranilsäure: $C_6H_4<\begin{matrix}CO_2H\\NH\end{matrix}---CO---CH_3$, und

das α-Methylchinolin (Chinaldin) [2]): $C_6H_4<\begin{matrix}CH=CH\\N=C---CH_3\end{matrix}$

ebenfalls in Acetanthranilsäure: $C_6H_4<\begin{matrix}CO_2H\\NH\end{matrix}\ CO---CH_3$ umgewandelt.

Diese Spaltungen deuten darauf hin, dass man zu aromatischen Verbindungen mit Seitenringen (geschlossenen, seitlichen Atomketten) auch gelangen kann, indem man eine Atomgruppe, welche an einem direct mit dem Benzolkern verbundenen Stickstoff- bezw. Sauerstoffatom haftet, in Wechselwirkung mit einer in der Orthobeziehung zu dem betreffenden Stickstoff- resp. Sauerstoffatom stehenden Seitenkette bringt. Ist diese Vermuthung eine zutreffende?

Es ist bekannt, dass die geschlossenen seitlichen Atomketten der bei inneren Condensationen aus orthoamidirten oder orthohydroxylirten aromatischen Substanzen entstehenden Verbindungen als integrirende Glieder in der Regel fünf oder sechs mehrwerthige Atome enthalten Diese Regel ist, wie es scheint, nicht ohne Ausnahmen. Eine solche Ausnahme bildet z. B. das Aethylhydrazocarbostyril:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2---CH_2\\N(C_2H_5)---NH\end{matrix}\ CO\ ^{3)},$$

dessen Seitenring der mitgetheilten Formel nach sieben Glieder, fünf Kohlenstoffatome und zwei Stickstoffatome, enthält.

Wenn Abkömmlinge orthoamidirter und orthohydroxylirter aromatischer Substanzen von der oben erwähnten Zusammensetzung sich überhaupt zu inneren Condensationen herleihen, so ist in besonderer Weise die Möglichkeit gegeben, dass dabei Verbindungen entstehen, deren Seitenringe mehr als fünf bezw. sechs Glieder enthalten.

Können nun auf diesem Wege thatsächlich Verbindungen mit vielgliedrigen Seitenringen dargestellt werden?

Auf Anregung von Herrn Prof. Tiemann habe ich Versuche ausgeführt, welche zumal darauf abzielen, einen Beitrag zur Beantwortung

---

[1]) O. R. Jackson, ibid. XIV, 879.

[2]) O. Döbner u. W. v. Miller, ibid. XV, 3077. — Viggo B. Drewsen, ibid. XVI, 1955.

[3]) E. Fischer und Hans Kuzel, diese Berichte XVI, 1449.

der im Vorstehenden aufgeworfenen Fragen zu liefern. Ich bin von dem Salicylaldehyd ausgegangen und habe denselben in die *o*-Aldehydophenoxyessigsäure umgewandelt. Da diese, durch grosse Reactionsfähigkeit ausgezeichnete Verbindung zur Zeit noch nicht bekannt ist, habe ich *zunächst ihre Eigenschaften und nächsten Abkömmlinge zu* erforschen gehabt. Ich stelle die Beschreibung der betreffenden Substanzen voran und knüpfe daran eine Erörterung der bislang angestellten Versuche, um von diesen Körpern aus zu aromatischen Verbindungen mit Seitenringen zu gelangen.

I. *o-Aldehydophenoxyessigsäure und Abkömmlinge derselben.*

o-Aldehydophenoxyessigsäure: $C_6H_4<^{COH}_{O.CH_2COOH}$.

Monochloressigsäure wirkt auf die Natriumverbindungen von Phenol und Salicylaldehyd in analoger Weise ein. Im ersteren Falle entsteht, wie W. Heintz[1]) zuerst gezeigt hat, die später von P. Giacosa[2]) und Fritzsche[3]) weiter untersuchte Phenoxyessigsäure, im letzteren *o*-Aldehydophenoxyessigsäure. Behufs Darstellung derselben wird Salicylaldehyd mit der äquivalenten Menge Monochloressigsäure auf dem Wasserbade in einer Silberschale zusammengeschmolzen und die Schmelze mit Natronlauge vom spec. Gewicht 1.2—1.3 bis zur stark alkalischen Reaction versetzt. Das Gemisch erhitzt sich stark und erstarrt nach einiger Zeit zu einem dünnen Krystallbrei von *o*-aldehydophenoxyessigsaurem Natrium. Man erhitzt immer auf dem Wasserbade und unter fortwährendem Umrühren mit einem Pistill so lange, bis die Masse sich kaum noch kneten lässt, löst in heissem Wasser und übersättigt die Lösung nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure. Nur selten scheidet sich hierbei die Säure als gelbbraunes Oel aus, in der Mehrzahl der Fälle erhält man sie sogleich in der Form kleiner, gelblichweisser Krystallblätter, welche man aus warmem Wasser umkrystallisirt. Beim Erkalten resultiren grosse gelbe Blätter, die bei 132° schmelzen. Dieselben sind sehr schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, schwerer in Benzol und Chloroform löslich.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C_9	108	60.00	59.83
H_8	8	4.44	4.64
O_4	64	35.36	—
	180	100.00.	

[1]) Poggend. Ann. 109, 489.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. (2) 19, 396.
[3]) Ibid. (2) 20, 267.

Die *o*-Aldehydophenoxyessigsäure sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt; ihre wässerige Lösung röthet Lackmuspapier und reducirt Fehling'sche Lösung beim Erwärmen. In der concentrirten, wässerigen Lösung der Säure erzeugen Bariumchlorid und Calciumchlorid keine Fällung, Magnesiumsulfat nach einiger Zeit einen weissen, voluminösen Niederschlag, Silbernitrat eine weisse, schwer lösliche Fällung; Bleinitrat giebt einen hellgelben, Kupfersulfat einen hellblauen Niederschlag, der von Ammoniak mit lasurblauer Farbe aufgenommen wird; Eisenchlorid giebt eine braune Fällung; Brom erzeugt in der heissen wässerigen Lösung einen schwer löslichen, weissen Niederschlag von Monobrom-*o*-aldehydophenoxyessigsäure.

Die Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze der Säure sind in Wasser sehr leicht löslich, krystallisiren jedoch gut beim starken Concentriren ihrer Lösungen. Das Silbersalz bildet grosse, concentrisch gruppirte weisse Nadeln, die sich allmählich schwärzen; ein Kochen der Lösung dieses Salzes ist wegen der leichten Reducirbarkeit desselben thunlichst zu vermeiden.

Silberbestimmung:

	Ber. für $C_9H_7AgO_4$	Gefunden
Ag	37.63	37.44 pCt.

Die *o*-Aldehydphenoxyessigsäure besitzt neben dem Charakter einer Säure sehr deutlich ausgesprochene aldehydartige Eigenschaften. Sie reducirt Fehling'sche Lösung, sowie mit etwas Ammoniak versetzte Silberlösung beim Erwärmen und bildet mit Natriumbisulfit eine krystallinische Doppelverbindung. Die letztere erhält man, indem man *o*-Aldehydophenoxyessigsäure mit concentrirter Bisulfitlösung erwärmt, die Lösung mit Alkohol versetzt und die ausgeschiedenen weissen Krystalle aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die Analyse dieser Verbindung ergab die für die Formel: $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH\left\langle\begin{matrix}OH\\OSO_2Na\end{matrix}\right.\\OCH_2COOH\end{matrix}\right.$ berechneten Zahlen:

	Theorie		Versuch I.	II.	III.
C_9	108	38.02	37.83	—	—
H_9	9	3.17	3.40	—	—
O_7	112	39.44	—	—	—
S	32	11.27	—	11.09	—
Na	23	8.10	—	—	8.23
	284	100.00			

o-Aldehydophenoxyessigsäureäthyläther:

$$C_6H_4 \begin{cases} COH \\ O.CH_2.CO_2C_2H_5 \end{cases}$$

Derselbe entsteht, indem man unter gelindem Erwärmen trocknes Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der *o*-Aldehydophenoxyessigsäure leitet. Nach dem Verdampfen des Alkohols bleibt ein gelbes, aromatisch riechendes Oel zurück, aus dem sich bald nadelförmige Krystalle abscheiden. Man presst dieselben zwischen Fliesspapier, löst sie in Aether, schüttelt die ätherische Lösung mit stark verdünnter Natronlauge und lässt den Aether verdunsten. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt bei 114°. Sie ist unlöslich in Wasser, wird aber von Alkohol und Aether leicht, schwerer von Benzol und Chloroform aufgenommen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C_{11}	132	63.46	63.27
H_{12}	12	5.77	5.88
O_4	64	30.77	—
	208	100.00	

Monobrom-*o*-aldehydophenoxyessigsäure, $C_9H_7BrO_4$.

Wird die concentrirte, heisse, wässrige Lösung der *o*-Aldehydophenoxyessigsäure mit Brom versetzt, so scheidet sich sofort ein Monobromsubstitutionsproduct derselben in weissen, seidenglänzenden Nadeln aus. Die gebromte Säure lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren und schmilzt im reinen Zustande bei 163°. Sie ist in kaltem Wasser nahezu unlöslich, löst sich schwer in Benzol, aber leicht in Alkohol, Aether und Chloroform.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_9	108	41.69	41.43	—
H_7	7	2.71	3.16	—
O_4	64	24.71	—	—
Br	80	30.80	—	30.62
	259	100.00		

Anilinderivat der *o*-Aldehydophenoxyessigsäure,

$$C_6H_4 \begin{cases} CH \begin{cases} OH \\ NH.C_6H_5 \end{cases} \\ O.CH_2.CO_2H \end{cases}$$

Bei der Wechselwirkung zwischen aromatischen Aldehyden und Anilin entstehen unter Abspaltung von Wasser bekanntlich Verbindungen, welche nach der allgemeinen Formel: $R.CH:NC_6H_5$ zu-

sammengesetzt sind. Die *o*-Aldehydophenoxyessigsäure verhält sich gegen Anilin abweichend von den übrigen aromatischen Aldehyden. Sie addirt nämlich bei dem Zusammentreffen mit Anilin die Elemente desselben und bildet damit eine Verbindung, welche die Eigenschaften einer Anilidosäure zeigt, d. h. mit Säuren wohlcharakterisirte Salze bildet und sich in Ammoniak und Alkalilauge bei genügend vorsichtiger Einwirkung unverändert löst. Die betreffende Verbindung ist demnach nicht das Anilinsalz der *o*-Aldehydophenoxyessigsäure:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} COH \\ OCH_2 - CO_2H \end{matrix} . NH_2C_6H_5,$$

sondern kann nur durch Anlagerung von Anilin an die Aldehydgruppe der *o*-Aldehydophenoxyessigsäure entstanden sein. Die chemische Constitution des bezüglichen Anilinderivats ist daher durch die folgende Formel:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH < \begin{matrix} OH \\ NH . C_6H_5 \end{matrix} \\ OCH_2 - CO_2H \end{matrix} .$$

wiederzugeben.

Das salzsaure Salz des Anilinabkömmlings, $C_{15}H_{15}NO_4$, HCl, wird leicht erhalten, indem man zu einer heissen, alkoholischen Lösung der *o*-Aldehydophenoxyessigsäure die äquivalente Menge Anilin fügt und danach schwach mit Salzsäure ansäuert. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt die neue Verbindung in hochgelben, bei 190—191° schmelzenden Nadeln, welche sich in heissem Wasser und Alkohol lösen, von Benzol, Chloroform und Aether aber nicht aufgenommen werden.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	II.	III.
C_{15}	180	58.16	58.06	—	—
H_{16}	16	5.17	5.22	—	—
N	14	4.52	—	4.87	—
O_4	64	20.68	—	—	—
Cl	35.5	11.47	—	—	11.21
	309.5	100.00			

Das beschriebene salzsaure Salz löst sich in Ammoniak und Alkalilauge; es gelingt jedoch nicht, die freie Anilinverbindung aus diesen Lösungen abzuscheiden, da schon bei gelindem Erhitzen derselben Anilin abgespalten wird. Die freie Anilinverbindung erhält man dagegen leicht, indem man eine alkoholische Lösung ihres salzsauren Salzes mit der genau äquivalenten Menge Natriumalkoholat versetzt. Die Flüssigkeit wird kurze Zeit erhitzt und nach dem Erkalten behufs Abscheidung des gebildeten Kochsalzes mit Aether vermischt. Bei

dem Verdunsten der von dem Kochsalz abfiltrirten alkohol-ätherischen Lösung hinterbleibt das Anilinderivat als gelblich zähe Masse, welche bislang nicht krystallisirt hat gewonnen werden können. Sie ist daher nach ausgiebigem Trocknen bei 100° direct analysirt worden. Die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs wurde im Sauerstoffstrom ausgeführt, der Stickstoffgehalt konnte wegen der zähen Beschaffenheit der Substanz direct nicht ermittelt werden.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C_{15}	180	65.93	65.76
H_{15}	15	5.50	5.79
N	14	5.13	—
O_4	64	23.44	—
	273	100.00	

Die Alkalisalze des Anilinderivats sind sehr unbeständige Verbindungen und zersetzen sich leicht unter Abscheidung von Anilin. Ich habe daher davon Abstand genommen, diese Salze zu isoliren. Ohne Schwierigkeit aber lässt sich das saure schwefelsaure Salz des Anilinabkömmlings, $C_{15}H_{15}NO_4$, H_2SO_4, gewinnen. Dasselbe scheidet sich ab, wenn man eine heisse, alkoholische, mit Schwefelsäure versetzte Lösung des Anilinderivats erkalten lässt; es krystallisirt in hochgelben, bei 186° schmelzenden Nadeln, welche in Alkohol, sowie heissem Wasser sich leicht lösen und in Aether, Benzol und Chloroform unlöslich sind.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	II.	III.
C_{15}	180	48.51	48.30	—	—
H_{17}	17	4.59	4.78	—	—
N	14	3.77	—	3.78	—
O_8	128	34.50	—	—	—
S	32	8.63	—	—	8.41
	371	100.00			

Phenylhydrazinabkömmling der *o*-Aldehydophenoxyessigsäure, $C_6H_4 \begin{cases} CH = N_2H . C_6H_5 \\ O . CH_2 . CO_2H \end{cases}$.

Die *o*-Aldehydophenoxyessigsäure vereinigt sich mit gleicher Leichtigkeit wie andere Aldehyde unter Abspaltung von Wasser mit Phenylhydrazin. Versetzt man nämlich eine heisse wässerige Lösung von *o*-Aldehydophenoxyessigsäure mit der äquivalenten Menge salzsauren Phenylhydrazins, so trübt sich die Flüssigkeit in Folge der Abscheidung kleiner Oeltröpfchen. Diese sammeln sich bald am Boden

des Gefässes und gestehen beim Erkalten zu einer dunkelrothbraunen, zähen Masse, welche von der Lösung mechanisch getrennt werden kann. Behufs Reinigung wird die abgeschiedene Phenylhydrazinverbindung in stark verdünnter Natronlauge gelöst und in diese Lösung Kohlensäure geleitet, so lange dadurch noch eine Fällung bewirkt wird. Aus der von ausgeschiedenen Harzen abfiltrirten Flüssigkeit fällt Salzsäure das Phenylhydrazinderivat der *o*-Aldehydophenoxyessigsäure zunächst noch als rothgelbe, zähe Masse, welche bei längerem Liegen an trockener Luft völlig erstarrt und zuletzt zu einem krystallinischen Pulver zerfällt. Die Verbindung erweicht um 60°, schmilzt aber erst bei 105° vollständig wieder. Sie ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, leicht löslich in Alkalilauge, Alkohol, Aether, schwer löslich in Benzol und Chloroform.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{15}	180	66.67	66.34	—
H_{14}	14	5.19	5.49	—
N_2	28	10.37	—	10.52
O_3	48	17.77	—	—
	270	100.00		

Salicyloxyessigsäure $C_6H_4 <^{COOH}_{O.CH_2.COOH}$

Die *o*-Aldehydophenoxyessigsäure geht bei Einwirkung oxydirender Agentien leicht in eine Dicarbonsäure: die Salicyloxyessigsäure über. Man oxydirt zweckmässig mit Chamäleonlösung, welche man so lange zu der schwach erwärmten Lösung von *o*-aldehydophenoxyessigsaurem Natrium fliessen lässt, als sie dadurch noch rasch entfärbt wird. Aus der vom ausgeschiedenen Mangansuperoxydhydrat abfiltrirten Flüssigkeit fällt Salzsäure die gebildete Salicyloxyessigsäure in Gestalt weisser Nadeln. Die neue Säure ist durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht zu reinigen, sie schmilzt im reinen Zustande bei 186—187°, jedoch erheblich niedriger, solange sie noch geringe Verunreinigungen enthält. Sie löst sich schwer in kaltem Wasser, Benzol und Chloroform, leicht in siedendem Wasser, Alkohol und Aether.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C_9	108	55.10	55.02
H_8	8	4.08	4.14
O_5	80	40.82	—
	196	100.00	

Die Salicyloxyessigsäure verhält sich gegen Bromwasser wesentlich verschieden von der *o*-Aldehydophenoxyessigsäure. Während aus wässerigen Lösungen der letzteren Verbindung durch das genannte Agens sofort ein Bromsubstitutionsproduct gefällt wird, kann man wässerige Lösungen von Salicyloxyessigsäure längere Zeit mit Bromwasser erwärmen, ohne dass ein schwer lösliches Bromderivat derselben ensteht. In der mit Ammoniak neutralisirten, concentrirten, wässerigen Lösung der Salicyloxyessigsäure erzeugen Bariumchlorid und Calciumchlorid keine Fällung, Bleinitrat einen schwer löslichen, weissen, Kupfersulfat einen hellblauen Niederschlag, der von Ammoniak mit lasurblauer Farbe aufgenommen wird; Silbernitrat bringt darin eine weisse, in vielem Wasser lösliche Fällung hervor.

Die salicyloxyessigsauren Salze der Alkalimetalle und Erdalkalimetalle, durch directe Vereinigung der betreffenden Basen mit der Säure zu erhalten, sind in Wasser leicht löslich, krystallisiren jedoch gut nach starkem Concentriren ihrer Lösungen.

Eine Silberbestimmung im Silbersalz ergab die von der Formel $C_9H_6Ag_2O_5$ verlangten Werthe:

	Berechnet	Gefunden
Ag	52.68	52.54 pCt.

Aether der Salicyloxyessigsäure.

Ein nach der Formel $C_6H_4 \begin{cases} CO_2H \\ O.CH_2 - CO_2C_2H_5 \end{cases}$ zusammengesetzter Monoäthyläther der Salicyloxyessigsäure lässt sich voraussichtlich leicht durch Oxydation des von mir beschriebenen *o*-Aldehydophenoxyessigsäureäthyläthers erhalten. Die damit isomere, nach der Formel $C_6H_4 \begin{cases} CO_2C_2H_5 \\ OCH_2 - CO_2H \end{cases}$ zusammengesetzte Verbindung wird vielleicht bei der partiellen Aethylirung der Salicyloxyessigsäure entstehen. Ich habe diese Verbindungen noch nicht dargestellt, erwähne sie aber trotzdem, um darauf aufmerksam zu machen, dass beide unzweifelhaft verschieden von der von M. Senff[1]) durch Einwirkung von Monochloressigsäureäther auf salicylsaures Natrium gewonnenen, als salicylglycolsaures Aethyl bezeichneten Verbindung sein werden, welch letzterer ihrer Darstellungsweise nach die durch die Formel: $C_6H_4(\overset{1}{O}H) - \overset{2}{C}O_2CH_2 - CO_2C_2H_5$ veranschaulichte Zusammensetzung zukommen muss.

Ich bezeichne die obigen Körper absichtlich als Abkömmlinge der Oxyessigsäure und nicht als Glycolsäurederivate, um möglichst durch

[1]) Ann. Chem. Pharm. CCVIII, 273.

Namen, welche bisher noch nicht auf Verbindungen anderer Zusammensetzung angewandt worden sind, anzudeuten, dass die von mir beschriebenen Substanzen verschieden von bereits bekannten aromatischen Derivaten der Glycolsäure sind.

Salicyloxyessigsäurediäthyläther,

$$C_6H_4 \begin{cases} CO_2C_2H_5 \\ O.CH_2.CO_2C_2H_5 \end{cases},$$

entsteht durch Einleiten von trocknem Chlorwasserstoffgas in die erwärmte alkoholische Lösung der Salicyloxyessigsäure. Man verjagt einen Theil des Alkohols durch Verdampfen, versetzt mit Wasser und etwas verdünnter Natronlauge und schüttelt mit Aether aus. Nach dem Verdunsten desselben bleibt ein schwach aromatisch riechendes, helles Oel zurück, welches sich weder krystallisiren noch unzersetzt destilliren lässt. Um die Bildung des Diäthyläthers zu constatiren, habe ich denselben in das correspondirende Diamid umgewandelt.

Salicyloxyessigsäurediamid, $C_6H_4 \begin{cases} CONH_2 \\ O.CH_2.CONH_2 \end{cases}$,

resultirt beim Erhitzen des Salicylglycolsäurediäthyläthers mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100° und scheidet sich beim Erkalten der heissen Lösung in langen, hellgelben Nadeln aus, die bei 158° schmelzen. Die Verbindung löst sich nicht in kaltem, ziemlich schwer in heissem Wasser, leicht in heissem, schwerer in kaltem Alkohol, schwer in Aether und Benzol, leicht in Chloroform.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_9	108	55.67	55.44	—
H_{10}	10	5.16	5.31	—
O_3	48	24.74	—	—
N_2	28	14.43	—	14.75
	194	100.00		

o-Cumaroxyessigsäure, $C_6H_4 \begin{cases} CH{=}CH.COOH \\ O.CH_2.COOH \end{cases}$.

Wird ein Theil *o*-Aldehydophenoxyessigsäure mit 5 — 6 Theilen Essigsäureanhydrid und drei Theilen wasserfreien Natriumacetats in einem mit Luftkühlrohr versehenen, kleinen Kölbchen $1^1/_2$—2 Stunden lang im gelinden Sieden erhalten, die noch heisse Lösung sodann in Wasser gegossen, mit Natronlauge übersättigt und filtrirt, so scheiden sich auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure nach einiger Zeit gelbe

Krystallnadeln aus, welche aus heissem Wasser umkrystallisirt werden können und bei 190° schmelzen.

Die betreffende Verbindung ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, ebenso in Alkohol und Aether, schwer in Benzol und Chloroform löslich und eine starke Säure.

In der mit Ammoniak neutralisirten, concentrirten, wässerigen Lösung der Säure erzeugen Barium- und Calciumchlorid keine Fällungen, Magnesiumsulfat nach einiger Zeit einen weissen Niederschlag, ebenso Silbernitrat und Bleiacetat. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt die Säure unzersetzt.

Aus den Ergebnissen der Elementaranalyse ist ersichtlich, dass die *o*-Aldehydophenoxyessigsäure unter der Einwirkung von Natriumacetat und Essigsäureanhydrid in die *o*-Cumaroxyessigsäure, d. i. ein Derivat der Zimmtsäure übergeht.

	Theorie		Versuch
C_{11}	132	59.46	59.40
H_{10}	10	4.50	4.72
O_5	80	36.04	—
	222	100.00	

Die Silberbestimmung in dem schwer löslichen Silbersalz ergab:

	Ber. für $C_{11}H_8Ag_2O_5$	Gefunden
Ag	49.54	49.62 pCt.

Die *o*-Cumaroxyessigsäure sollte durch Erhitzen mit Natriumamalgam und Wasser in die *o*-Hydrocumaroxyessigsäure $C_6H_4(\overset{1}{C}H_2 . CH_2 . CO_2H)(\overset{2}{O}CH_2 . CO_2H)$ umgewandelt werden. Die *o*-Cumaroxyessigsäure wird unter den angegebenen Bedingungen in der That leicht verändert; aus der bei der obigen Behandlung erhaltenen alkalischen Flüssigkeit scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure eine ölige Säure, voraussichtlich die betreffende Hydrosäure ab, welche sich in Wasser leichter löst als die *o*-Cumaroxyessigsäure. Ich habe dieselbe bislang nicht krystallisirt erhalten und daher nicht weiter untersucht.

o-Cumaroxyessigsäuredibromid,

$$C_6H_4 \begin{cases} CHBr-CHBr . COOH \\ O . CH_2COOH \end{cases}$$

Dass in der soeben beschriebenen *o*-Cumaroxyessigsäure in der That ein Zimmtsäureabkömmling vorliegt, erhellt aus ihrem Verhalten gegen Brom.

Wird nämlich *o*-Cumaroxyessigsäure auf einem Uhrglase in einem verschlossenen Gefäss 2—3 Tage lang unter Abhaltung des Lichtes Bromdämpfen ausgesetzt, so geht sie unter Addition von zwei Atomen

Brom in ein Product über, welches selbst in heissem Wasser schwer löslich ist und aus diesem Lösungsmittel beim Erkalten in weissen, bei 219—220° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol und Aether und schwer löslich in Benzol und Chloroform. In der mit Ammoniak neutralisirten wässerigen Lösung erzeugen Bariumchlorid und Calciumchlorid keinen Niederschlag, Bleinitrat und Silbernitrat weisse, schwer lösliche Niederschläge; Kupfersulfat ruft eine hellblaue Fällung hervor.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{11}	132	34.55	34.31	—
H_{10}	10	2.62	2.85	—
O_5	80	20.94	—	—
Br_2	160	41.89	—	41.57
	382	100.00		

Das *o*-Cumaroxyessigsäuredibromid geht in eine bromfreie Säure, wahrscheinlich die *o*-Propiolphenoxyessigsäure

$$C_6H_4(C\equiv\overset{1}{C}-CO_2H)(OCH_2\overset{2}{-}CO_2H)$$

über, wenn man es in alkoholischer Kalilauge löst und die Lösung längere Zeit erhitzt. Wenn man den Alkohol verjagt, den Rückstand in Wasser aufnimmt und die wässrige Lösung mit Salzsäure versetzt, so scheidet sich die neue Säure in gelblich gefärbten, kleinen Krystallen aus, welche nach dem Trocknen bei 208° schmelzen. Ich habe von der betreffenden Verbindung bis jetzt nur geringe Mengen erhalten und daher von der weiteren Untersuchung derselben vorläufig Abstand genommen.

II. *Versuche zur Darstellung von aromatischen Verbindungen mit Seitenringen aus den im Vorhergehenden beschriebenen Substanzen.*

Die bislang angestellten Versuche, um durch Erhitzen der *o*-Aldehydophenoxyessigsäure, sowie der Salicyloxyessigsäure für sich allein oder mit concentrirter Schwefelsäure bezw. Phosphorsäure eine innere Condensation herbeizuführen, d. h. unter Abspaltung von Wasser, Kohlensäure und Wasser u. s. f. die beiden Seitenketten dieser Verbindungen zu geschlossenen Atomketten zu vereinigen, sind bis jetzt gescheitert. Die betreffenden Verbindungen werden dabei entweder überhaupt nicht verändert, sublimiren z. B. unzersetzt, oder erleiden tiefgreifende Umwandlungen. Von der *o*-Aldehydophenoxyessigsäure ausgehend, gelangt man jedoch zum Ziel, wenn man als Condensationsmittel Natriumacetat und Essigsäureanhydrid anwendet.

Bildung von Cumaron $C_6H_4\langle{}^{CH}_{O}\rangle CH$ aus *o*-Aldehydophenoxyessigsäure.

Bei der Darstellung von *o*-Cumaroxyessigsäure aus *o*-Aldehydophenoxyessigsäure mittelst der Natriumacetat-Essigsäureanhydrid-Reaction fiel es mir wiederholt auf, dass bei Anwendung überschüssigen Natriumacetats und bei rascher Steigerung der Temperatur des Reactionsgemisches nicht nennenswerthe Ausbeuten an *o*-Cumaroxyessigsäure erhalten wurden. Wenn man ein Gemisch aus 1 Theil *o*-Aldehydophenoxyessigsäure, 5 Theilen Essigsäureanhydrid und 4—5 Theilen wasserfreien Natriumacetats rasch zum Sieden erhitzt, das Sieden ca. 3 Stunden andauern lässt, die Flüssigkeit danach in kaltes Wasser giesst, mit Natronlauge übersättigt und durch die Flüssigkeit, ohne sie zu filtriren, sodann einen Strom von Wasserdämpfen leitet, so destillirt mit den letzteren ein helles Oel, welches sich unter dem in der Vorlage angesammelten Wasser am Boden des Gefässes absetzt und entweder mechanisch abgetrennt oder durch Ausschütteln der in der Vorlage befindlichen Flüssigkeit mit Aether gewonnen werden kann. Das Oel siedet nach dem Trocknen über Chlorcalcium constant bei 170° und zeigt den Geruch, sowie alle übrigen Eigenschaften des von R. Fittig und C. Ebert[1]) dargestellten Cumarons:

$$C_6H_4\langle{}^{CH}_{O}\rangle CH\,.$$

Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch
C_8	96	81.34	81.07
H_6	6	5.09	5.20
O	16	13.57	—
	118	100.00	

Dasselbe bildet sich aus der *o*-Aldehydophenoxyessigsäure nach der Gleichung:

$$C_9H_8O_4 = C_8H_6O + H_2O + CO_2.$$

Das Gemisch von Natriumacetat und Essigsäureanhydrid nimmt mithin keinerlei Antheil an der Reaction, sondern wirkt bei der Darstellung des Cumarons aus *o*-Aldehydophenoxyessigsäure ausschliesslich als Wasser entziehendes Mittel. Wahrscheinlich entsteht nach der Gleichung:

$$C_6H_4\langle{}^{CHO}_{O\cdots CH_2\cdots CO_2H} = H_2O + C_6H_4\langle{}^{CH=C\cdots CO_2H}_{O}$$

[1]) Ann. Chem. Pharm. CCXVI, 169.

zunächst Wasser und Cumarilsäure, welch letztere unter den von mir innegehaltenen Bedingungen sich rasch in Cumaron und Kohlensäure zu spalten scheint, wenigstens ist es mir bislang nicht gelungen, die Cumarilsäure unter den Producten der Einwirkung von Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf *o*-Aldehydophenoxyessigsäure aufzufinden. Nach den gegebenen Erläuterungen braucht kaum noch besonders hervorgehoben zu werden, dass bei dieser Einwirkung immer zwei Reactionen neben einander verlaufen, von denen die eine zur Bildung von *o*-Cumaroxyessigsäure, die zweite zur Bildung von Cumaron führt. Je nachdem man grössere oder geringere Mengen wasserfreien Natriumacetats anwendet, und je nachdem man die Temperatur rasch oder allmählich steigert, wird vorwiegend die eine oder die andere Verbindung gebildet.

o-Cumaroxyessigsäureesoanhydrid,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH=CH-CO\\O-CH_2-CO\end{matrix}>O.$$

Besser als mit der Salicyloxyessigsäure ist es mir bei der *o*-Cumaroxyessigsäure gelungen, die Seitenketten derselben unter Wasserabspaltung zu einer geschlossenen Atomkette zu vereinigen.

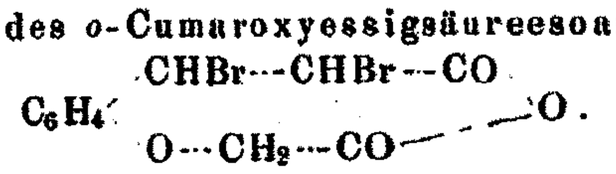
Wenn man die Auflösung von *o*-Cumaroxyessigsäure in concentrirtester Phosphorsäure einige Minuten lang erhitzt, so färbt die Flüssigkeit sich gelb und gleichzeitig tritt ein zimmtartiger Geruch auf. Bei dem Erkalten erstarrt die Lösung zu einem Krystallbrei, aus welchem die gesammte Menge der darin vorhandenen Phosphorsäure durch Auswaschen mit kaltem Wasser leicht entfernt werden kann. Die auf dem Filter zurückbleibende Krystallmasse wird durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser oder verdünntem Alkohol in reinem Zustande gewonnen. Die reine Verbindung schmilzt bei 176°, riecht, namentlich beim Erhitzen, eigenthümlich zimmtartig, löst sich leicht in Alkohol, sowie Aether, schwer in siedendem Wasser und wird durch andauerndes Kochen mit Wasser, sowie durch Erhitzen mit Alkalilauge in *o*-Cumaroxyessigsäure zurückverwandelt.

Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen zeigen, dass die betreffende Substanz ein Anhydrid der *o*-Cumaroxyessigsäure ist, welchem seiner Bildungsweise und seinen Eigenschaften nach die oben angeführte Constitutionsformel zukommen muss.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C_{11}	132	64.71	64.41
H_8	8	3.92	4.01
O_4	64	31.37	—
	204	100.00	

Dibromid des *o*-Cumaroxyessigsäureesoanhydrids,



Das *o*-Cumaroxyessigsäureesoanhydrid nimmt leicht zwei Atome Brom auf, wenn man es in einem geschlossenen, trockenen Raume der Einwirkung von Bromdämpfen aussetzt. Das entstandene Bromadditionsproduct wird durch Auflösen in Alkohol und Fällen dieser Lösung mit Wasser gereinigt. Es wird so in orangegelben Nadeln erhalten, welche gegen 213° schmelzen. Die Verbindung löst sich nicht in kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser, schwer in Benzol und Chloroform und leicht in Alkohol und Aether.

Die Elementaranalyse ergab Werthe, welche genau auf die oben angeführte Formel stimmten:

	Theorie		Versuch	
C_{11}	132	36.26	35.98	—
H_8	8	2.20	2.52	—
O_4	64	17.58	—	—
Br_2	160	43.96	—	43.72
	364	100.00		

Die beiden zuletzt angeführten Verbindungen enthalten in den Seitenringen neun zu einer geschlossenen Kette vereinigte Atome und zwar als Glieder dieser Kette 7 Kohlenstoff- und zwei Sauerstoffatome.

Es wird voraussichtlich gelingen, auch die den beschriebenen Anhydriden entsprechenden Imide zu erhalten und so aromatische Verbindungen mit Seitenringen zu erzeugen, deren Glieder aus 7 Kohlenstoffatomen, 1 Stickstoffatom und 1 Sauerstoffatom bestehen. Es hat mir bislang an Ausgangsmaterial gefehlt, um den Versuch zur Darstellung dieser Verbindungen zu machen.

Condensationsproduct aus dem Phenylhydrazinabkömmling der *o*-Aldehydophenoxyessigsäure.

Empirische Formel: $C_9H_7NO_3$.

Wenn man das früher beschriebene Phenylhydrazinderivat der *o*-Aldehydophenoxyessigsäure in concentrirter Schwefelsäure auflöst und die Lösung gelinde erwärmt, so färbt sie sich dunkelroth. Wasser scheidet aus dieser Lösung eine blaugrüne, amorphe Substanz ab, welche sich in Alkohol mit tief blaugrüner Farbe und in Alkalilauge mit kirschrother Farbe löst. Aus der alkoholischen Lösung fällt Aether die Verbindung in blaugrünen Flocken, welche beim Trocknen zu einem harten, fast schwarzen, glänzenden, bei 108°

schmelzenden Pulver zerfallen. Der Körper ist unlöslich in Wasser, Aether, Chloroform und Benzol, leicht löslich aber in Alkohol und Alkalilauge. Diese Lösungen zeigen die bereits erwähnten Farben. Nach der damit angestellten Elementaranalyse ist die Verbindung nach der empirischen Formel $C_9H_7NO_3$ zusammengesetzt und mithin aus dem Phenylhydrazinderivat der *o*-Aldehydophenoxyessigsäure nach der Gleichung:

$$C_{15}H_{14}N_2O_3 = C_9H_7NO_3 + C_6H_7N,$$

d. i. unter Abspaltung von Anilin entstanden. In der That konnte in der von dem ausgeschiedenen blaugrünen Farbstoff abfiltrirten, schwefelsauren Lösung Anilin, allerdings nur in geringer Menge nachgewiesen werden. Es rührt dies voraussichtlich davon her, dass das abgespaltene Anilin durch die concentrirte Schwefelsäure zum grösseren Theil alsbald in Sulfanilsäure umgewandelt worden ist.

Elementaranalyse des blaugrünen Farbstoffs:

	Theorie		Versuch	
C_9	108	61.03	61.20	—
H_7	7	3.95	4.40	—
N	14	7.91	—	7.54
O_3	48	27.11	—	—
	177	100.00		

Ob die Formel $C_9H_7NO_3$ in der That die Molekularformel des blaugrünen Farbstoffs ist, und welche chemische Constitution demselben zukommt, habe ich zur Zeit noch nicht näher erforscht.

Aus den mitgetheilten Versuchen erhellt jedoch mit Sicherheit, dass bei der Bildung des Farbstoffs eine innere Condensation zwischen dem am Benzolkern haftenden Rest der Glycolsäure $O.CH_2.CO_2H$ und dem mit der in der Orthobeziehung dazu stehenden Methenylgruppe verbundenen Rest des Phenylhydrazins $N_2HC_6H_5$ stattfindet.

Der Nachweis, dass dem so ist, lässt sich noch auf anderem Wege führen. Man kann zu dem betreffenden Farbstoff auch von dem Phenylhydrazinderivat des Salicylaldehyds aus gelangen.

Das letztere ist bereits von E. Fischer[1]) dargestellt und kurz beschrieben worden. Die Eigenschaften desselben sollen im Folgenden etwas ausführlicher dargelegt werden.

o-Oxybenzylidenphenylhydrazin, $C_6H_4{<}^{CH=N_2H.C_6H_5}_{OH}$.

Zur Darstellung desselben empfiehlt E. Fischer, den in Wasser suspendirten Salicylaldehyd mit einem Ueberschuss einer Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin und essigsaurem Natrium zu schütteln und

[1]) Diese Berichte XVII, 575.

die nach kurzer Zeit entstehende, schwachgelbe, feste Masse aus heissem Alkohol umzukrystallisiren. Die Verbindung lässt sich im reinen Zustande leichter noch auf folgende Weise erhalten:

Man löst Salicylaldehyd in der drei- bis vierfachen Menge absoluten Alkohols und fügt eine alkoholische Lösung der äquivalenten Menge Phenylhydrazins langsam und unter Umschütteln hinzu. Das Gemisch erwärmt sich, es tritt in Folge von Krystallausscheidung bald Trübung ein und nach einiger Zeit erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei. Die auf einem Filter gesammelte Substanz wird aus heissem, verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Beim Erkalten scheiden sich gelbe Nadeln ab, die bei 142—143° schmelzen. Aus stark verdünntem Alkohol krystallisirt der Körper in Blättern. Er ist unlöslich in kaltem, etwas löslich und zwar ohne Zersetzung in viel kochendem Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, in Aether, Benzol, heisser Salzsäure und Natronlauge, fast unlöslich in Ammoniak, sehr leicht löslich in Chloroform, sowie in Schwefelsäure, hieraus sowie aus seiner alkoholischen Lösung durch Wasser fällbar. Die Verbindung lässt sich nicht unzersetzt destilliren.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{13}	156	73.58	73.47	—
H_{12}	12	5.66	5.64	—
N_2	28	13.21	—	13.26
O	16	7.55	—	—
	212	100.00		

Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure spaltet sich der Körper unter theilweiser Verharzung in seine Componenten. Mit Natrium bildet er die Verbindung $C_6H_4 <^{CH = N_2H . C_6H_5}_{ONa}$, welche durch Auflösen der äquivalenten Menge metallischen Natriums in der Lösung des Oxybenzylidenphenylhydrazins in absolutem Alkohol und Abdunsten des Lösungsmittels als rothgelbe, zähe Masse erhalten werden kann.

Bildung des blaugrünen nach der empirischen Formel $C_9H_7NO_3$ zusammengesetzten Farbstoffs aus *o*-Oxybenzylidenphenylhydrazin und Monochloressigsäure.

Durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf die Natriumverbindung des *o*-Oxybenzylidenphenylhydrazins sollte der Phenylhydrazinabkömmling der *o*-Aldehydophenoxyessigsäure zu erhalten sein. Bei gelindem Erhitzen beider Verbindungen tritt eine Reaction

in dem gewünschten Sinne nicht ein. Steigert man aber die Temperatur, oder besser, erhitzt man ein Gemisch aus gleichen Molekülen von *o*-Oxybenzylidenphenylhydrazin und Monochloressigsäure im geschlossenen Rohre einige Zeit auf 100°, so gesteht die Schmelze zu einer blaugrünen Masse. Aus derselben lässt sich unschwer ein blaugrüner Farbstoff isoliren, welcher alle Eigenschaften der früher beschriebenen Verbindung zeigt. Es kann mithin kein Zweifel darüber obwalten, dass, abgesehen von der vom Salicylaldehyd herstammenden Gruppe $C_6H_4 \begin{cases} CH = \\ O - \end{cases}$, bei der Bildung des Farbstoffes Reste sowohl des Phenylhydrazins als auch der Glycolsäure betheiligt sind.

Die im Vorstehenden beschriebenen Versuche zeigen, dass es ohne Schwierigkeit gelingt, einen am Benzolkern haftenden Rest der Glycolsäure, $-OCH_2-CO_2H$, in Wechselwirkung mit einer in der Orthobeziehung dazustehenden Atomgruppe zu versetzen, und dass dabei innere Condensationen stattfinden, welche zur Bildung aromatischer Verbindungen mit Seitenringen führen. Die von mir nachgewiesene Bildung des *o*-Cumaroxyessigsäureanhydrids und seines Dibromadditionsproductes weist von Neuem darauf hin, dass aromatische Verbindungen existenzfähig sind, deren Seitenringe mehr als fünf bezw. sechs Glieder enthalten.

Ich bin mir wohl bewusst, nur eine kurze Strecke des an der Spitze dieser Mittheilung bezeichneten Weges zurückgelegt und demgemäss die gestellten Aufgaben keineswegs erschöpfend behandelt zu haben. Meine Versuche eröffnen jedoch die Aussicht, dass der betreffende Weg noch zu mannichfaltig verschiedenen Condensationsproducten führen wird. Die auf Darstellung derartiger Verbindungen abzielenden Versuche sollen daher nach der bezeichneten Richtung im hiesigen Laboratorium fortgesetzt und möglichst auch auf orthoamidirte aromatische Verbindungen ausgedehnt werden, welche einen mit dem Stickstoff des Ammoniakrestes verbundenen Rest der Essigsäure: $-CH_2-CO_2H$, enthalten.

Die bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf das Phenylhydrazinderivat der *o*-Aldehydophenoxyessigsäure beobachtete innere Condensation hat mich zu einigen weiteren Versuchen veranlasst, um, ausgehend von dem *o*-Oxybenzylidenphenylhydrazin, durch Abspaltung von Anilin aus den Abkömmlingen desselben condensirte aromatische Verbindungen zu erzeugen. Diese Versuche haben bislang völlig klare Ergebnisse nicht geliefert; ich habe aber bei dieser Gelegenheit einige Derivate des *o*-Oxybenzylidenphenylhydrazins eingehender studirt, welche ich mir erlaube, im Anschluss an die vorstehende Mittheilung zu beschreiben.

III. *Abkömmlinge des o-Oxybenzylidenphenylhydrazins.*

Diacetyl-*o*-Oxybenzylidenphenylhydrazin

$$C_6H_4 \begin{cases} CH = N_2 . C_2H_3O . C_6H_5 \\ O . C_2H_3O \end{cases}$$

Wird *o*-Oxybenzylidenphenylhydrazin (ca. 1 Mol.) mit Essigsäureanhydrid (etwas mehr als 1 Mol.) am Rückflusskühler etwa eine Stunde lang im gelinden Sieden erhalten und die rothbraune Lösung alsdann in kaltes Wasser gegossen, so scheidet sich nach einiger Zeit eine weisse, körnige Substanz aus, welche durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in Nadeln, und bei langsamer Verdunstung der alkoholischen Lösung in grossen Prismen erhalten wird.

Der Körper schmilzt bei 133°, löst sich ziemlich leicht in Benzol, heissem Alkohol, sehr leicht in Aether und Chloroform, leicht in heisser Salzsäure, schwer in heisser Natronlauge, noch schwerer in Ammoniak; in Wasser ist er ganz unlöslich. Aus den Ergebnissen der Elementaranalyse erhellt, dass die beschriebene Verbindung durch Austausch von zwei Wasserstoffatomen des *o*-Oxybenzylidenphenylhydrazins gegen zwei Acetylgruppen entstanden ist. Sie ist mithin als Diacetyl-*o*-Oxybenzylidenphenylhydrazin zu bezeichnen und nach der oben mitgetheilten Formel zusammengesetzt.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{17}	204	68.92	68.74	—
H_{16}	16	5.40	5.53	—
N_2	28	9.46	—	9.45
O_3	48	16.22		
	296	100.00		

Unterwirft man das Diacetyl-*o*-Oxybenzylidenphenylhydrazin der trocknen Destillation, so geht um 260° unter gleichzeitiger Entwickelung rothgelber Dämpfe ein in der Vorlage nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrendes, stark nach Essigsäure riechendes Oel über, und in der Retorte bleibt eine ziemlich erhebliche Quantität einer kohligen Masse zurück. Wenn man das Destillat in Aether löst und die ätherische Lösung mit wässerigem Ammoniak schüttelt, so werden an das letztere Essigsäure und Phenol abgegeben. Verdunstet man danach die ätherische Lösung, so hinterbleibt eine rothgelbe Krystallmasse. Dieser kann durch Kochen mit Wasser unschwer Acetanilid entzogen werden, welches sich bei dem Erkalten der wässerigen Lösung in grossen, bei 113° schmelzenden Krystallblättern ausscheidet.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_8	96	71.11	70.89	—
H_9	9	6.67	6.74	—
N	14	10.37	—	10.50
O	16	11.85	—	—
	135	100.00		

Bei dem Auskochen der erwähnten rothgelben Krystallmasse mit Wasser hinterbleibt eine rothe, amorphe, stark stickstoffhaltige Substanz, welche sich leicht in verdünnter Natronlauge löst und aus dieser Lösung durch Salzsäure in gelben, bei dem Trocknen zu einem dunkeln Pulver zerfallenden Flocken gefällt wird. Der stickstoffhaltige Körper kann keine sehr hochmoleculare Verbindung sein, da er bereits mit dem Acetanilid destillirt, und ist möglicherweise ein ziemlich einfach zusammengesetzter, stickstoffhaltiger Abkömmling des Salicylaldehyds. Ich habe diese Frage der zu näherer Untersuchung wenig einladenden Eigenschaften der Verbindung wegen nicht weiter verfolgt. Bemerkenswerth ist aber immerhin, dass auch aus dem Diacetyl-*o*-Oxybenzylidenphenylhydrazin, die im Phenylhydrazinrest vorhandene Gruppe NC_6H_5, im vorliegenden Falle als Acetanilid, unter gleichzeitiger Bildung einer Stickstoff noch enthaltenden Verbindung unschwer abgespalten werden kann.

Diacetyl-*o*-Oxybenzylidenphenylhydrazindibromid,

$$C_6H_4\begin{cases} CH{=}N_2C_2H_3O\,.\,C_6H_5 \\ O\,.\,C_2H_3O \end{cases},\ Br_2.$$

Das Diacetyl-*o*-Oxybenzylidenphenylhydrazin addirt leicht zwei Atome Brom. Wenn man in einer weithalsigen durch Eis gut gekühlten Stöpselflasche einige Gramme der Diacetverbindung mit soviel, durch Destillation über Natrium entwässerten Benzols übergiesst, dass die Substanz soeben davon bedeckt wird, darnach auf 1 Mol. Diacetverbindung etwas weniger als 1 Mol. Brom hinzufügt, das Gemenge mit einem Glasstabe rasch durchrührt und das Glas sodann verschliesst, so tritt rasch Lösung ein, und nach einigen Stunden scheiden sich aus der Lösung wieder Krystalle in grosser Menge ab. Nach etwa 20stündiger Einwirkung wird die Flüssigkeit von dem am Boden haftenden orangerothen Krystallbrei abgegossen, letzterer aus dem Glase entfernt, einige Male mit Ligroïn gewaschen, zwischen Fliesspapier gut abgepresst und sofort zur Analyse gebracht, da bei längerem Liegen Zersetzung eintritt.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	II.	III.
C_{17}	204	44.74	44.32	—	—
H_{16}	16	3.51	3.35	—	—
N_2	28	6.14	—	6.04	—
O_3	48	10.52	—	—	—
Br_2	160	35.09	—	—	35.20
	456	100.00			

Wie ersichtlich stimmen die bei der Analyse erhaltenen Zahlen scharf auf ein Dibromadditionsproduct des Diacetyl-*o*-Oxybenzylidenphenylhydrazins. An welche Stellen des Moleküls dieser Verbindung die beiden Bromatome sich anlagern, habe ich nicht entscheiden können. Die Substanz ist eminent leicht zersetzbar; bei dem Liegen derselben an feuchter Luft stösst sie reichliche Mengen schwerer Dämpfe von Bromwasserstoffsäure aus, und gleichzeitig tritt der Geruch nach Essigsäure auf. Durch Einwirkung von Alkohol lässt sich daraus unschwer die nachstehend beschriebene Verbindung erhalten, welche übrigens, wie kaum besonders bemerkt zu werden braucht, nicht das einzige, unter den angegebenen Bedingungen resultirende Zersetzungsproduct derselben ist.

Monacetyl-*o*-Oxydibrombenzylidenphenylhydrazin,

$$C_6H_2Br_2 < \begin{matrix} CH = N_2H_2 . C_6H_5 \\ O\,C_2H_3O \end{matrix} .$$

Wenn man das Dibromadditionsproduct mit Alkohol zum Sieden erhitzt, so erhält man unter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure und Essigsäure eine rothbraune Lösung, aus welcher sich beim Erkalten weisse, haarfeine Krystallnadeln ausscheiden, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht zu reinigen sind.

Die neue Verbindung schmilzt bei 188°, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform, Benzol, schwerer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Aether, Salzsäure sowie Alkalilauge. Man erhält davon die besten Ausbeuten, wenn man immer nur wenige Gramm des Bromadditionsproductes darauf verarbeitet.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	II.	III.
C_{15}	180	43.69	43.40	—	—
H_{12}	12	2.91	3.13	—	—
N_2	28	6.80	—	7.1	—
O_2	32	7.77	—	—	—
Br_2	160	38.83	—	—	38.52
	412	100.00			

Durch die mitgetheilten Ergebnisse der Elementaranalyse wird die Substanz als ein dibromirtes Monacetyl-*o*-Oxybenzylidenphenyl-

hydrazin gekennzeichnet. Die Substanz ist nicht unzersetzt in Alkalilauge löslich, die darin vorhandene Acetylgruppe muss demnach mit dem am Benzolkern des Salicylaldehydrestes haftenden Sauerstoffatom verbunden sein. Durch Erhitzen mit Salzsäure ist aus der Verbindung leicht unverändertes salzsaures Phenylhydrazin abzuspalten. Die Bromatome derselben befinden sich daher im Rest des Salicylaldehyds. Die dafür aufgestellte Constitutionsformel trägt diesen Beobachtungen Rechnung.

Die neben der beschriebenen Substanz bei dem Kochen des Dibromadditionsproductes sich bildenden Körper sind unerquickliche Harze, welche ich aus diesem Grunde nicht weiter untersucht habe.

o-Oxydibrombenzylidenphenylhydrazin,

$$C_6H_2Br_2<\begin{matrix}CH\\OH\end{matrix}=N_2H.C_6H_5.$$

Wenn man die obige Acetverbindung mit concentrirter Natronlauge kocht, so wird essigsaures Natrium gebildet und gleichzeitig scheidet sich das Natriumsalz des *o*-Oxybenzylidenphenylhydrazins als ölige, beim Erkalten erstarrende Masse ab.

Das betreffende Natriumsalz löst sich in Wasser sowie stark verdünnter Natronlauge, und aus dieser Lösung wird durch Salzsäure die entacetylirte Verbindung gefällt, welche durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol rein erhalten werden kann. Der Körper schmilzt bei 148°, ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, löst sich leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform, Aether und verdünnter Alkalilauge.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	II.	III.
C_{13}	156	42.16	41.75	—	—
H_{11}	10	2.70	2.69	—	—
N_2	28	7.57	—	7.40	—
O	16	4.33	—	—	—
Br_2	160	43.24	—	—	43.13
	370	100.00			

Durch Digestion mit Salzsäure im geschlossenen Rohre bei 100° wird das *o*-Oxydibrombenzylidenphenylhydrazin in salzsaures Phenylhydrazin und ein unkrystallisirbares, gebromtes Condensationsproduct des Salicylaldehyds zerlegt.

Diacetyl-*o*-Oxydibrombenzylidenphenylhydrazin

$$C_6H_2Br_2<\begin{matrix}CH=N_2.C_2H_3O.C_6H_5\\O.C_2H_3O\end{matrix},$$

entsteht, wenn man die Monacetylverbindung mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler 3—4 Stunden lang im Sieden erhält und die Lösung

in Wasser giesst. Die nach einiger Zeit sich ausscheidende krystallinische, weisse Masse lässt sich aus Alkohol umkrystallisiren. Man erhält so weisse Krystallnadeln, die bei 158° schmelzen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	II.	II.
C_{17}	204	44.93	44.68	—	—
H_{14}	14	3.08	3.12	—	—
N_2	28	6.17	—	6.35	—
Br_2	160	35.24	—	—	35.54
O_3	48	10.58	—	—	—
	454	100.00			

Der Körper ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform.

---

640. E. Salkowski: Ueber das Vorkommen der Phenacetursäure im Pferdeharn.

(Eingegangen am 29. December)

Der Harn des Pferdes enthält, wie ich gefunden habe, regelmäfsig neben der Hippursäure eine dieser nahestehende Säure, die Phenacetursäure, welche mein Bruder und ich früher in dem nach Fütterung mit Phenylessigsäure entleerten Harn aufgefunden haben[1]). Die Phenacetursäure ist in den salzsauren Mutterlaugen enthalten, welche bei Darstellung der Hippursäure — durch Zusatz von Salzsäure zu eingedampften Pferdeharn entfallen — und aus diesen sehr leicht darstellbar. Man verfährt zweckmäfsig folgendermaassen: 5 L Harn (vom specifisichen Gewicht 1.040) werden bis etwa ½ L auf dem Wasserbad eingedampft, durch reichlichen Salzsäurezusatz die Hippursäure ausgefällt, nach mehrstündigem bis 24stündigem Stehen von derselben abfiltrirt, das salzsaure Filtrat mehrmals (viermal) mit dem gleichen Volumen alkoholhaltigen Aether geschüttelt, wobei sich in der Regel noch etwas Hippursäure abscheidet. (Hierbei ist meistens ziemlich starker Alkoholzusatz erforderlich, um eine Scheidung der ätherischen Lösung von der wässerigen Flüssigkeit zu bewirken, oft gelingt sie auch dadurch nicht vollständig; diese Schwierigkeit fällt

---

[1]) Diese Berichte XII, 654.

fort, wenn man den eingedampften Harn nicht direct mit Salzsäure fällt, sondern ihn vorher in Alkohol aufnimmt, den Alkoholauszug verdunstet und den Rückstand mit Salzsäure versetzt.) Der eingeengte Aetherauszug wird mit Wasser unter Zusatz von soviel Natriumcarbonat geschüttelt, dass die wässerige Lösung auch nach anhaltendem Schütteln noch stark alkalisch reagirt. Die abgetrennte alkalische Lösung, welche die Phenacetursäure als Natriumsalz enthält, wird zur Reinigung nochmals mit Aether geschüttelt, alsdann mit Salzsäure angesäuert und durch abermaliges Schütteln mit Aether unter Zusatz von wenigen Tropfen Alkohol die Phenacetursäure wiederum in Aetherlösung übergeführt. Dieselbe wird abdestillirt und der rückständige Aether und Alkohol möglichst vollständig entfernt. Der ölige Rückstand wird mit 250 ccm Wasser ausgekocht, die Lösung 24 Stunden sich selbst überlassen, während dieser Zeit nur ab und zu geschüttelt, um etwa noch vorhandene Hippursäure zur Abscheidung zu bringen. Man befördert die Abscheidung durch einige hineingeworfene Hippursäurekrystalle. Nach 24 Stunden filtrirt man ab und dampft die hellgelbe klare Lösung auf etwa 50 ccm ein. Beim Erkalten giebt dieselbe sofort oder nach einigen resp. 24 Stunden eine reichliche Krystallisation, die abfiltrirt, auf Thonplatten abgesaugt, zur Entfernung etwa beigemischter Benzoësäure mit Aether extrahirt und unter Zusatz einer kleinen Menge Kohle aus Wasser umkrystallisirt wird. Nach abermaligem Absaugen auf Thonplatten ist die Säure meistens schon ganz rein und vollständig frei von Hippursäure, deren nadelförmige Krystalle in dem Krystallbrei, so lange er noch nicht abgesaugt ist, sehr leicht von den charakteristischen Blättchen der Phenacetursäure zu unterscheiden sind. Mitunter, bei langsamer Ausscheidung, tritt die Säure auch in harten derben Krystallaggregaten auf, so z. B. wenn man den eingeengten Aetherauszug nicht gleich mit Wasser auskocht, sondern sich selbst überlässt.

Die Ausbeute ist nicht unbeträchtlich: aus 5 L Harn etwa 4 g reine Säure. — Ist der Harn von geringerem specifischen Gewicht, so muss die zum Auskochen angewendete Quantität Wasser entsprechend verringert werden. Uebrigens bedarf es nicht so grosser Quantitäten Harn, um sich von der Anwesenheit der Phenacetursäure zu überzeugen. Schon bei dem ersten Versuch, welcher darauf gerichtet war, das etwaige Vorkommen der Säure im Pferdeharn zu constatiren, gelang es mir, aus 1 L Harn etwa 0.5 g Phenacetursäure darzustellen.

Die Identität der erhaltenen Säure mit Phenacetursäure ist durch sorgfältige Vergleichung mit notorischer, von früheren Fütterungsversuchen herrührender Phenacetursäure, den Schmelzpunkt (143°) die Spaltung in Glycocoll und Phenylessigsäure, endlich durch die Elementaranalyse festgestellt.

0.2004 g gaben 0.1160 H_2O und 0.4570 CO_2. — 0.2008 g gaben 0.1086 H_2O und 0.4580 CO_2. — 0.2154 g mit Natronkalk verbrannt etc. erforderten 6.8 ccm Silberlösung, von der 1 ccm 0.01 NaCl.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	
C	62.18	62.14	62.20	—	pCt.
H	5.70	6.43	6.01	—	»
N	7.25	—	—	7.56	»

Der Nachweis der Phenacetursäure ist von Wichtigkeit für die Frage der Entstehung der Hippursäure: er beweist die Richtigkeit der früher (l. c.) von uns ausgesprochenen Anschauung, dass auch die Hippursäure des Pflanzenfresserharns, wenigstens einem Theile nach, ihre Entstehung der Fäulniss von Eiweiss im Darmkanal verdankt.

Die Fäulniss von Eiweiss liefert, wie neuere Versuche uns überzeugt haben, neben Hydrozimmtsäure fast ausnahmslos kleinere Mengen Phenylessigsäure und bis jetzt ist keine andere Quelle für die Entstehung dieser Säure im Thierkörper bekannt als die Fäulniss. Der Parallelismus in der Bildung beider Säuren ausserhalb des Körpers und in dem Vorkommen ihrer Umwandlungsproducte im Harn weist mit grosser Bestimmtheit auf dieselbe Quelle der Entstehung im Thierkörper hin.

---

641. Rudolph Fittig: Ueber Condensationsprodukte der Lactone.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 30. Dezember.)

Schon bei der ersten Untersuchung der Lactone fand Bredt (Ann. 208, 58), dass Natrium und Natriumamalgam auf das Isocaprolacton unter Wasserstoffentwickelung und Bildung einer leicht zersetzlichen Natriumverbindung einwirken. Roser (Ann. 220, 254) beobachtete darauf, dass der Terebinsäure-Aether ein analoges Verhalten zeigt und dass man das gleiche Produkt, wie mit Natrium, auch bei der Einwirkung von Natriumäthylat erhält. Weitere Versuche zeigten mir dann, dass auch die eigentlichen Lactone mit Natriumäthylat bei sorgfältigem Ausschluss alles Wassers sofort reagiren. Auf meinen Wunsch haben die HH. Hermann Dubois und Hermann Rasch diese Reaktion, der Erstere beim Caprolacton,

der Letztere beim Valerolacton eingehender studirt. Die beiden Lactone verhalten sich dabei ganz ähnlich. Werden sie in eine Lösung von 1 Theil Natrium in 10 Theilen ganz absolutem Alkohol (auf 1 Molekül Lacton 1 Atom Natrium) eingetragen, so findet Vereinigung unter Freiwerden von Wärme statt. Die so entstehenden Natriumverbindungen, welche durch Verdunsten des Alkohols im Vacuum und Waschen des Rückstandes mit Aether isolirt werden können, scheinen nach dem Ergebniss einiger Natrium-Bestimmungen durch direkte Vereinigung von gleichen Molekülen der Lactone und Natriumäthylat gebildet zu sein. Sie sind sehr wenig beständig und regeneriren beim Lösen in Wasser und Ansäuern die Lactone.

Erwärmt man aber das klare Gemisch der Lactone mit dem Natriumäthylat einige Stunden am Rückflusskühler im Wasserbade und destillirt dann den Alkohol aus einem Kochsalzbade möglichst ab, so bleiben im Vacuum andere Natriumverbindungen zurück, welche beim Lösen in Wasser und Zusatz von Salzsäure schwere in Wasser sehr wenig lösliche, nicht saure Oele abscheiden, die durch Waschen mit kalter Natronlauge von einer kleinen Menge regenerirten Lactons befreit werden können.

Die Verbindung aus dem Valerolacton hat die Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O_3$, die aus dem Caprolacton ist $C_{12}H_{18}O_3$. Sie sind also entstanden durch Zusammentreten von 2 Molekülen der Lactone unter Wasserabspaltung:

$$2(C_5H_8O_2) = C_{10}H_{14}O_3 + H_2O$$
$$2(C_6H_{10}O_2) = C_{12}H_{18}O_3 + H_2O.$$

Beide Körper bilden schwach gelblich gefärbte, etwas dickflüssige Oele, die erst über 300°, aber wie es scheint, unter geringer Zersetzung sieden. Sie besitzen noch den allgemeinen Charakter der Lactone und lösen sich bei längerem Erwärmen mit verdünnter Natronlauge klar auf. Aus diesen Lösungen werden durch Salzsäure in der Kälte feste, schön krystallisirende Säuren gefällt, die in Wasser, Aether, Chloroform etc. sehr wenig löslich sind und sich am besten aus Aether-Alkohol umkrystallisiren lassen.

Die Analyse ergab für die Verbindung aus Valerolacton die Formel: $C_{10}H_{16}O_4$, für die aus Caprolacton die Formel: $C_{12}H_{20}O_4$. In kohlensauren Alkalien lösen sie sich schon in der Kälte sehr leicht und werden durch Salzsäure unverändert wieder gefällt. Die Analysen ihrer Salze zeigen, dass sie einbasisch sind. Diese Säuren sind demnach mit den ursprünglichen Lactonen polymer. Aus ihnen lassen sich die um ein Molekül Wasser ärmeren Lactone, aus welchen sie entstanden sind, nicht regeneriren, denn beim Erwärmen auf ihren Schmelzpunkt (130° für die Säure aus Valerolacton, 106° für die aus Caprolacton), bei längerem Kochen ihrer wässerigen Lösungen und

bei kurzem Erwärmen mit verdünnter Salzsäure zerfallen sie ganz glatt nach den Gleichungen:

$$C_{10}H_{16}O_4 = C_9H_{16}O_2 + CO_2$$
$$C_{12}H_{20}O_4 = C_{11}H_{20}O_2 + CO_2$$

in Kohlensäure und flüssige, mit den Wasserdämpfen sehr leicht flüchtige, auf Wasser schwimmende und darin wenig lösliche Verbindungen, die ohne weitere Reinigung sofort constant ($C_9H_{16}O_2$ bei 169.5°, $C_{11}H_{20}O_2$ bei 209°) sieden. Dieselben Körper entstehen direkt aus den Lactonen $C_{10}H_{14}O_3$ und $C_{11}H_{18}O_3$ beim Kochen mit verdünnter Salzsäure. Sie sind keine Lactone mehr, sondern nähern sich in ihrem Verhalten viel mehr den Aldehyden und Ketonen. Beim Kochen mit starken Basen bleiben sie ganz unverändert, sie reduciren ammoniakalische Silberlösung und lösen sich in einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium bei mehrtägigem Stehen und häufigem Schütteln klar auf, indem sie damit Verbindungen eingehen, denn aus diesen Lösungen lassen sie sich nicht mit Aether ausschütteln, aber beim Erwärmen mit kohlensaurem Natrium werden sie daraus unverändert wieder abgeschieden. Mit Wasserstoff (Natriumamalgam in alkoholischer wässeriger Lösung) verbinden sie sich nicht. Salzsaures Hydroxylamin ist bei gewöhnlicher Temperatur und über 100° ohne Einwirkung darauf. Bei längerem Kochen mit Essigsäure-Anhydrid bleiben sie unverändert. Brom wirkt selbst bei 0° und bei starker Verdünnung sehr energisch aber unter Entwickelung von Bromwasserstoff darauf ein. Mit Bromwasserstoff (bei 0° gesättigte wässerige Säure) verbinden sie sich bei 0° unter Austritt von Sauerstoff nach den Gleichungen

$$C_9H_{16}O_2 + 2HBr = C_9H_{16}Br_2O + H_2O$$
$$C_{11}H_{20}O_2 + 2HBr = C_{11}H_{20}Br_2O + H_2O$$

und diese Bromverbindungen, von denen die erstere prächtig krystallisirt (Schmelzpunkt 42°), die andere bisher nur flüssig erhalten wurde, regeneriren beim Erwärmen mit Wasser oder kohlensaurem Natrium sofort die Körper, aus welchen sie entstanden sind.

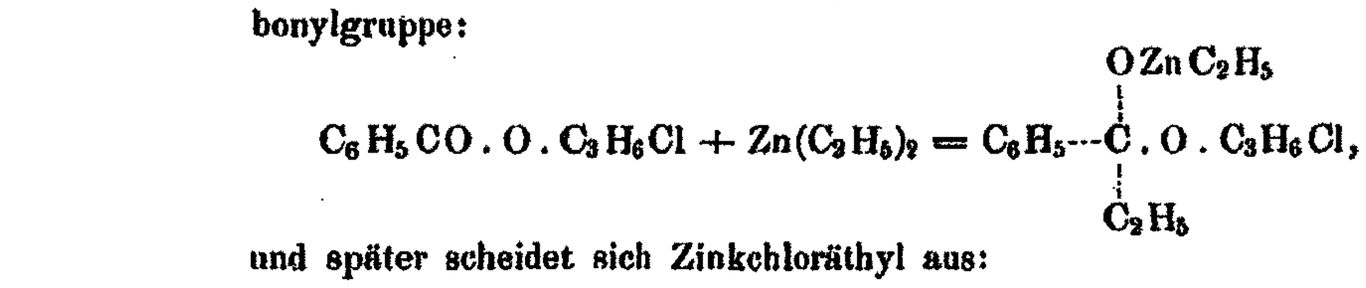
Es ist nicht schwer, die beschriebenen Reaktionen in mehr oder weniger wahrscheinliche Formelbilder einzukleiden. Wir sehen davon ab und werden die merkwürdigen Verbindungen, bevor wir uns über ihre Constitution äussern, noch eingehender studiren.

Strassburg, den 28. December 1884.

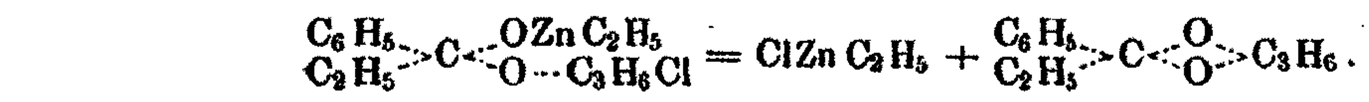
642. H. Forster Morley und Arthur G. Green: Ueber die Einwirkung des Zinkäthyls auf benzoësaures Propylenchlorhydrin.

(Eingegangen am 29. December).

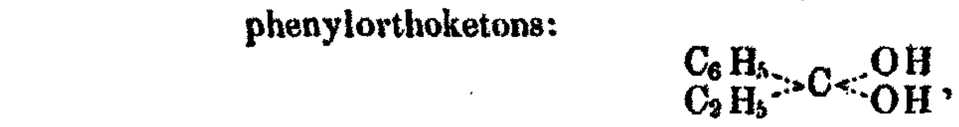
Um einen weiteren Beweis für die Constitution des Propylenchlorhydrins zu bekommen, machten wir den Versuch, durch Einwirkung des Zinkäthyls eine Amylverbindung daraus darzustellen. Nun gelang es Butlerow (Ann. Chem. Pharm. 144, 43) nicht, vermittelst des Zinkäthyls, das Aethylenchlorhydrin in Butylalkohol umzuwandeln, während beim Darstellen dieses Alkohols aus Aethylenjodhydrin isomerische Molekularumwandlungen stattfanden; wir wählten daher für den Versuch das benzoësaure Chlorhydrin. Anstatt das Chlor anzugreifen, verbindet sich jedoch das Zinkäthyl mit der Carbonylgruppe:



und später scheidet sich Zinkchloräthyl aus:



Man sieht, dass diese Erfahrungen mit den Versuchen von Wagner und Saytzeff (Ann. Chem. Pharm. 175, 361) über die Synthese des tertiären Butylalkohols aus Acetylchlorid in Einklang stehen. Wir betrachten unsere Verbindung als den Propylenäther eines Aethylphenylorthoketons:



indem man sie aus Aethylphenylketon, etwa wie Acetal aus Aldehyd abgeleitet denken kann.

Der Körper könnte Propylenäther des Aethylphenylorthoketons heissen, da es aber vielleicht nicht anzurathen ist, die Bezeichnung »ortho« in mehr als einem Sinne bei aromatischen Verbindungen zu brauchen, so schlagen wir den Namen Propylenäthylphenylketat vor, indem ein Ketat in derselben Beziehung zu einem Ketone steht, wie ein Alkoholat zu einem Alkohol.

Benzoësaures Chlorpropyl: $C_6H_5 \cdots CO . O . C_3H_6Cl$.

Man erwärmt 118 g Benzoylchlorid 6 Stunden im Wasserbade mit 80 g Propylenchlorhydrin, sodann erhitzt man das Gemisch im Oelbade auf 170°, bis keine Salzsäure mehr entwickelt wird. Das Produkt

wird mit Wasser geschüttelt, durch Chlorcalcium entwässert und destillirt. Die Ausbeute ist quantitativ.

Benzoësaures Chlorpropyl ist in Wasser unlöslich, hat sehr wenig Geruch und wird durch Alkalien mit grösster Leichtigkeit verseift, indem Propylenoxyd sich bildet. Sein specifisches Gewicht ist 1.172 bei 19° und 1.149 bei 45°.

Aethylphenylketat des Propylens.

Man löst 60 g Zinkäthyl in 100 g Toluol, erhitzt zum Sieden und lässt nun 80 g benzoësaures Chlorpropyl langsam zutropfen. Die Reaktion verläuft ruhig und ist nach etwa 2 Stunden beendet. Beim Erkalten scheidet sich in der Regel Zinkchloroäthyl aus. Der ganze Inhalt des Kolbens wird mit Wasser behandelt, indem das ausgeschiedene Zinkhydrat durch Zusatz von etwas Schwefelsäure in Lösung gebracht wird. Die Toluolschicht wird mit Kalilauge erwärmt, über festem Kali getrocknet und fraktionirt.

Das Produkt siedet bei 210—230° beim atmosphärischen Drucke und bei 110—120° in vacuo (etwa 10 mm B. P.). Die Ausbeute ist günstig. Die Analysen verschiedener Portionen ergaben die folgenden Resultate:

	Gefunden			Ber. für $C_{12}H_{16}O_2$
C	77.0	75.84	76.56	75.0 pCt.
H	8.73	8.52	8.57	8.33 »

Die Zahlen sind zu hoch, dies rührt von einer Verunreinigung (Kohlenwasserstoff?) her, die ungelöst bleibt, wenn man das Oel mit concentrirter Schwefelsäure behandelt; leider wollte es uns bis jetzt nicht gelingen, diese Verunreinigung wegzuschaffen. Das Ketat ist eine farblose Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, und siedet bei circa 235° (corr.); sein specifisches Gewicht bei 22° ist (circa) 0.988.

Das Ketat riecht angenehm und ist sehr beständig. Es lässt sich nicht verseifen, selbst nicht mit alkoholischem Kali bei 170°; folglich enthält es die Benzylgruppe nicht mehr.

Weder Acetylchlorid noch metallisches Natrium wirken darauf ein. Daher enthält es kein Hydroxyl. Es verbindet sich nicht mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin. Es ist also kein Keton. Durch Erhitzen mit gewöhnlicher Salzsäure auf 115° wird es nicht verändert. Dagegen reagirt es leicht mit Brom, indem ein stechendes bei etwa 230° unter theilweiser Zersetzung siedendes Monobromderivat entsteht. Sowohl das Ketat, als auch sein Bromderivat verflüchtigen sich mit Wasserdämpfen.

Oxydation des Ketats.

10 g des Ketats wurden mit 60 g gewöhnlicher Salpetersäure und 20 ccm Wasser so lange gekocht, bis das Oel vollständig aufgelöst war. Beim Erkalten schied sich eine Krystallmasse aus, welche 6 g betrug. Diese Krystalle wurden mit Wasserdampf destillirt, aber aus den verschiedenen Fraktionen des Destillats konnten wir keine andere Säure als Benzoësäure (Schmelzpunkt 122°) erhalten.

Die Mutterlauge wurde neutralisirt und, nach Zusatz von Eisenchlorid, destillirt; dem Destillate wurde Natron zugesetzt, und, nach Verdampfen und Destillation mit Schwefelsäure, Eisessig daraus erhalten. Das essigsaure Silber wurde analysirt.

	Beobachtet	Berechnet
Ag	64.26	64.67 pCt.

Beim Oxydiren des Ketats erhielten wir daher Benzoësäure und Essigsäure. Ameisensäure bemerkten wir auch.

Einwirkung der Jodwasserstoffsäure.

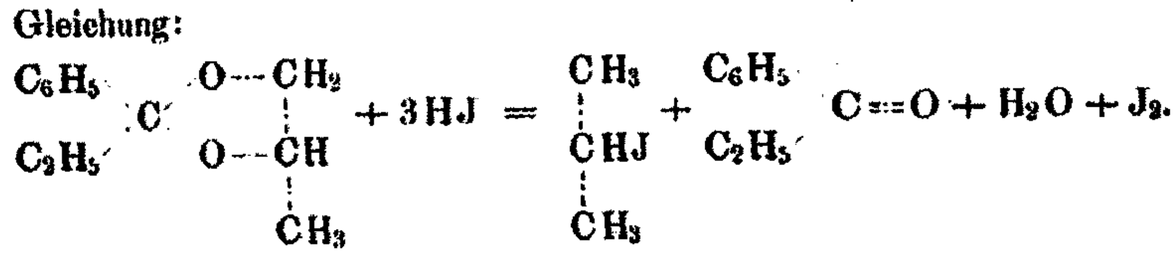
Unter 150° wirkt die Jodwasserstoffsäure auf das Ketat wenig ein. 15 g des Ketats wurden mit 60 g Jodwasserstoff (50 pCt.) und etwa 1 g rothem Phosphor 6 Stunden lang bei 200° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre entwich kein Gas, dagegen hatte sich eine Menge Jod ausgeschieden. Wir schüttelten das Oel mit Kalilauge, destillirten mit Wasserdampf, entwässerten mit Chlorcalcium und fraktionirten. Dadurch bekamen wir zwei Flüssigkeiten, die eine siedete bei 90°, die andere bei 220°. Die bei 90° siedende Flüssigkeit war zweifelsohne Isopropyljodid, obwohl eine Jodbestimmung, nach der Plimpton'schen Methode ausgeführt, etwas hoch ausfiel.

	Gefunden	Berechnet für C_2H_5J	C_3H_7J
J	76.2	81.4	74.7 pCt.

Aus dem zwischen 200—220° siedenden Theile des Destillates lässt sich Phenyläthylketon isoliren, entweder durch starke Abkühlung oder nach der folgenden Methode:

$2^1/_2$ g des Oeles werden mit 20 ccm der Fischer'schen 10procentigen Phenylhydrazinhydrochloridlösung geschüttelt und das entstandene ölige Produkt von flüchtigen Beimengungen durch Destilliren mit Wasserdämpfen befreit. Die zurückbleibende Verbindung des Ketons mit Phenylhydrazin wird durch Schwefelsäure zersetzt und das Keton mit Wasserdampf abdestillirt. Nachdem es durch Chlorcalcium getrocknet und rektificirt ist, erstarrt das Keton beim Abkühlen bis auf 0° zu einer Krystallmasse, die, zwischen Filtrirpapier gepresst,

bei 21° schmilzt. Das Phenyläthylketon bildet sich nach folgender Gleichung:



$$C_6H_5 \atop C_2H_5 \Big\rangle C \begin{matrix} O-CH_2 \\ | \\ O-CH \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + 3HJ = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHJ \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \Big\rangle C=O + H_2O + J_2.$$

Einwirkung von Schwefelsäure auf das Ketal.

Ein Gemisch gleicher Mengen des Ketals und Schwefelsäure erwärmt sich beim Schütteln, indem das Ketal sich vollständig auflöst, während die erwähnte Verunreinigung als ein dickes Oel obenaufschwimmt.

Wenn die Schwefelsäure in Wasser gegossen wird, so scheidet sich Phenyläthylketon als leichte Oelschicht aus; diese Schicht wird mit Wasserdampf destillirt, getrocknet und fraktionirt. Der bei 210—215° (uncorr.) siedende Theil erstarrt beim Erkalten zu einer Masse sehr schöner, dünner Blättchen, die nach dem Pressen zwischen Fliesspapier bei 21° schmelzen und bei 218° (corr.) constant sieden. Beim Analysiren erhielten wir folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5.CO.C_2H_5$
C	80.05	80.60 pCt.
H	7.45	7.46 »

Die nach der Victor Meyer'schen Methode im Dampfe des β-Naphtols bestimmte Dampfdichte ist:

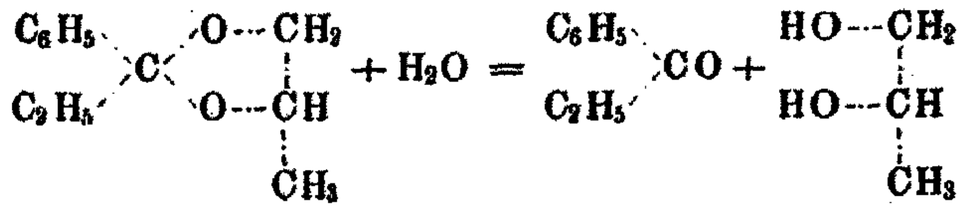
Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet
4.52	4.75	4.64.

Aus dem Mittelwerthe dieser Bestimmungen lässt sich das Molekulargewicht 134 berechnen, was genau das theoretische ist. Auch bereiteten wir die Nitroverbindung, indem wir nach den Angaben von Barry (diese Berichte VI, 1007) arbeiteten, und fanden, dass diese Verbindung bei der richtigen Temperatur (100°) schmolz. [1]) Um das andere Produkt der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Ketal zu isoliren, wird die verdünnte Schwefelsäurelösung nach der Trennung des Ketons mit Kalk neutralisirt und filtrirt. Wir destillirten das

[1]) Es ist sehr merkwürdig, dass alle früheren Beobachter das Phenyläthylketon als flüssig beschrieben haben. Wir haben daher das Keton durch Destilliren eines Gemisches von benzoësaurem und propionsaurem Kalk dargestellt und finden in Uebereinstimmung mit den oben erwähnten Resultaten, dass es ein fester Körper ist, der in grossen, dünnen Tafeln krystallisirt, bei 21° schmilzt und bei 218° (corr.) siedet. Der Siedepunkt scheint uns gewöhnlich einige Grade zu niedrig angegeben zu werden.

Wasser aus einem langhalsigen (Perkin'schen) Kolben ab. Es blieb eine süsse, in Wasser lösliche Flüssigkeit zurück. Diese Flüssigkeit siedet bei 185° und ist Propylenglycol. Durch successive Behandlung mit Chlorschwefel und Kalilauge wurde sie in Propylenoxyd verwandelt.

Die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Ketal lässt sich daher in folgender Art ausdrücken:



Das Monobromketal scheint eine ähnliche Verseifung durch Schwefelsäure zu erleiden, indem ein äusserst stechend riechendes Oel gebildet wird. Wahrscheinlich besitzt dieses Oel die Zusammensetzung $C_6H_5 \cdots CO \cdots CHBr \cdots CH_3$.

Wir beabsichtigen dieses und ähnliche Ketate etwas weiter zu erforschen, sowie die Einwirkung des Zinkäthyls auf verschiedene chlorirte Verbindungen, die die Carbonylgruppe enthalten, zu untersuchen.

University College London, im December 1884.

---

643. Otto Korn: Ueber das Dinaphtyldichinon.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 8. December von Hrn. Liebermann.)

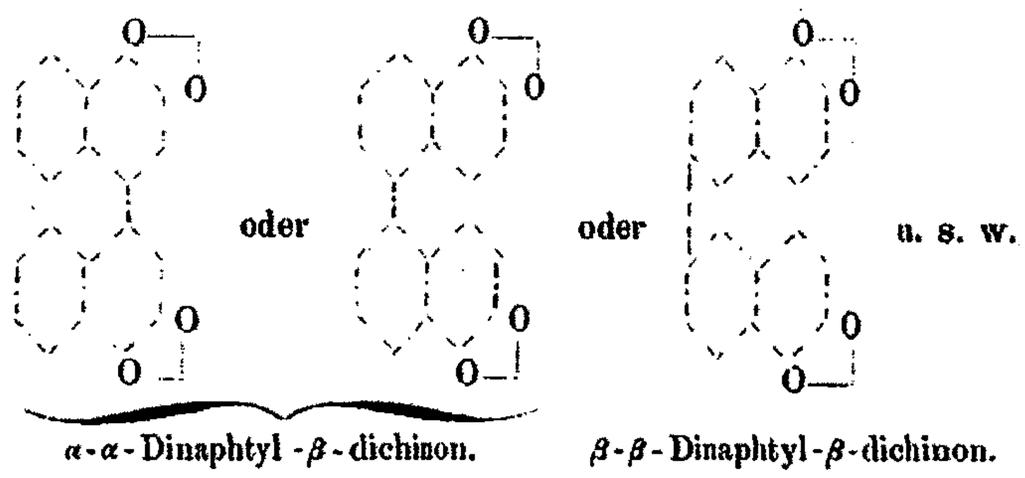
Lässt man verdünnte Schwefelsäure auf β-Naphtochinon wirken, so geht es, wie Stenhouse und Groves [1]) gefunden haben, alsbald in das isomere Dinaphtyldichinhydron über. Diese Verbindung ist dann von Stenhouse und Groves in das Dinaphtyldihydrochinon und in das Dinaphtyldichinon übergeführt worden.

Die Ansicht über die Constitution dieser Verbindungen als Dinaphtylderivate stützt sich bisher lediglich auf die durch die Elementaranalyse ermittelte Zusammensetzung. Eine etwas genauere Begründung und Untersuchung dieser Constitution erscheint deshalb angezeigt, weil hier ein Fall einer bei so niedriger Temperatur und so glatt verlaufenden Dinaphtylbildung vorliegt, dass sie geradezu mit der Leichtigkeit der Diphenylbildung beim Uebergang der Hydrazoverbindungen in die Benzidine oder bei der Bildung des Coerulignons und der Cedrirete wetteifert.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 194, 262.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Liebermann habe ich daher Versuche angestellt, zu dem Zweck, die Abkunft des Dinaphtyldichinons vom Dinaphtyl, sowie den Ort, wo die Bindung der beiden Naphtylkerne erfolgt, genauer kennen zu lernen. Für letzteren lassen sich nämlich verschiedene Möglichkeiten denken, je nachdem diejenigen Kerne, in welchen die Chinongruppen sich befinden oder die intakten Benzolkerne oder beide abwechselnd mit einander in Verbindung treten, z. B.:



α-α-Dinaphtyl-β-dichinon. β-β-Dinaphtyl-β-dichinon.

Um zunächst die Abkunft des Dinaphtyldichinons vom Dinaphtyl festzustellen, wurde das Dichinon mit Zinkstaub erhitzt. Dabei sublimirt neben etwas Naphtalin ein gelber Kohlenwasserstoff, der aus Alcohol in hübschen Blättchen krystallisirt, deren Schmelzpunct bei 154° lag. Der Körper ist in heissem Alcohol sowie in Aether und Eisessig leicht löslich; seine Lösungen fluoresciren blau. Die Analyse lieferte Zahlen, welche auf ein Dinaphtyl stimmen:

	Berechnet	Ber. für $C_{20}H_{14}$
C	94.39	94.49 pCt.
H	5.60	5.51 »

β-Naphtochinon giebt unter denselben Bedingungen kein Dinaphtyl, sondern nur Naphtalin.

Da die Schmelzpuncte der 3 Dinaphtyle weit von einander liegen, so ist das hier vorliegende Dinaphtyl als α-α-Dinaphtyl identificirt.

Ein directer Vergleich mit dem nach Lossen[1]) dargestellten α-α-Dinaphtyl ergab ausserdem die völlige Identität beider Verbindungen.

Zur Erkennung des Orts, wo die beiden Naphtalinkerne in Dinaphtyldichinon zusammenhängen, war es erwünscht, das Dinaphtyldichinon mittelst einer Lösung von Kaliumpermanganat zu oxydiren. Da hierbei der Körper schliesslich in Berührung mit Alkali gelangt, so war zunächst die Wirkung des Alkalis bei Luftzutritt auf Dichinon zu

[1]) Ann. Chem. Pharm. 144, 77.

untersuchen. Hierbei löst sich das β-Dinaphtyldichinon in verdünnten Alkalien allmählich mit schön grüner Farbe, die aber beim längeren Stehen an der Luft in braunroth übergeht, auf. Aus dieser Lösung fällt Salzsäure einen Körper in gelben mikroskopischen Krystallen. Derselbe wurde dadurch gereinigt, dass er mit aufgeschlämmten Baryumcarbonat gekocht und aus der Lösung des gebildeten Baryumsalzes durch verdünnte Salzsäure in der Hitze gefällt wurde. So stellte er ein hellgelbes krystallinisches Pulver dar, das sich in verdünnten Alkalien mit braunrother Farbe löst, in Alkohol, Aether, Eisessig leicht, in Petroleumäther und in Benzol fast nicht löslich ist. Sein Schmelzpunct liegt zwischen 245 und 250°. Die entstandene Verbindung ist als Dioxy-β-dinaphtyldichinon zu bezeichnen.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{12}O_6$
C	69.01	68.97 pCt.
H	3.76	3.44 »

Durch Alkali an der Luft nimmt also das Dinaphtyl-β-dichinon zwei Sauerstoffatome in der Form von Hydroxylen auf.

Die Oxydation des β-Dinaphtyldichinons mit Kaliumpermanganat wurde in der Weise ausgeführt, dass die zur Bildung von Phtalsäure, später die zur Bildung der Säure $C_{16}H_{10}O_6$ erforderliche Menge dieses Salzes in 4procentiger Lösung portionsweise zugesetzt wurde, bis die jedesmal entstandene grüne Färbung wieder verschwunden war. Die Operation nimmt man zweckmässig auf dem Wasserbade vor. Die vom Braunstein abfiltrirte Flüssigkeit wird auf ein kleines Volumen eingedampft und mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion versetzt. Hierbei scheidet sich ein Körper in farblosen, unter dem Mikroskop tafelartigen Krystallen aus, der den Charakter einer Säure trägt. Die erhaltene Säure wurde zur Reinigung mehrere Male mittelst Sodalösung in das Natriumsalz übergeführt und aus der siedenden Lösung mit Salzsäure gefällt. Die Analysenzahlen stimmen nahezu auf die Formel $C_{16}H_{10}O_6$.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $O_{16}H_{10}O_6$
C	63.76	63.73	64.42 pCt.
H	3.22	3.48	3.36 »

Die Säure stimmt in der Zusammensetzung und den Eigenschaften ganz mit Ador's aus Diphtalyl erhaltenen Diphtalylsäure überein[1]). Auch die Schwerverbrennlichkeit der Substanz, wodurch die Analysenzahlen zu niedrig ausfallen, hebt Ador mehrmals hervor. Die Untersuchung der Salze bestätigte, dass hier Diphtalylsäure vorliegt.

Das Silbersalz der Säure wurde dargestellt, indem zur Lösung des Ammoniaksalzes Silbernitrat gesetzt wurde; es trat milchige Trü-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 164, 239.

bung ein, und bald setzten sich hübsche, sternförmig gruppirte Nadeln ab, die aus heissem Wasser umkrystallisirt wurden.

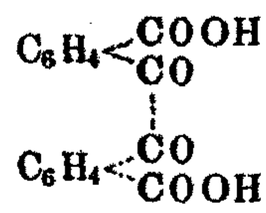
	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_8Ag_2O_6$
Ag	41.88	42.18 pCt.

Das Baryumsalz wurde nach der von Ador (l. c.) angegebenen Methode hergestellt; dasselbe hatte die erwartete Zusammensetzung $C_{16}H_6BaO_6 + 2H_2O$.

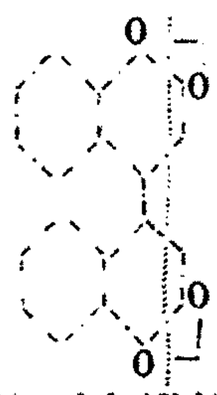
	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_6BaO_6 + 2H_2O$
Ba	29.33	29.21 pCt.

Durch Kochen mit Alkalien geht Diphtalylsäure nach Ador in Phtalsäure über. Ich fand diesen Vorgang an meiner Säure bestätigt, muss indessen hervorheben, dass die Phtalsäurebildung schnell erst verläuft, wenn man stärkeres Alkali anwendet.

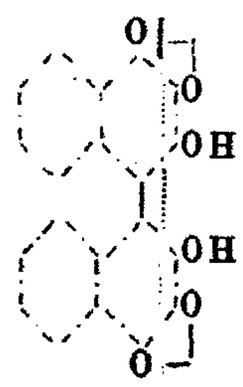
Da der Diphtalylsäure die Constitution



zukommt, so beweist die Bildung dieser Säure aus dem Dinaphtyldichinon und dem Dioxydinaphtyldichinon, dass diese Verbindungen die folgenden Constitutionen besitzen:



β-Dinaphthyldichinon



Dioxy-β-dinaphthyldichinon,

weil nur die so constituirten Verbindungen, indem die Spaltung längs des in der Formel punktirten Striches verläuft, Diphtalylsäure zu liefern im Stande sind.

Bei dieser Gelegenheit wurden noch einige andere Verbindungen des β-Dinaphtyldichinons dargestellt, welche zeigen, dass das Dichinon noch alle Eigenschaften des Monochinons besitzt.

β-Dinaphtyldichinontetranilid, $C_{20}H_8\left\{\begin{matrix}(NHC_6H_5)_2\\O_2\\(NC_6H_5)_2\end{matrix}\right.$. Erwärmt man feingepulvertes β-Dinaphthyldichinon mit Anilin und wenig Alkohol

bis zum Kochen und filtrirt schnell, so erstarrt das Filtrat beim Erkalten zu einem Brei dunkelrother, metallischglänzender Blättchen, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme des Eisessigs, unlöslich sind, bei dessen Einwirkung namentlich in der Wärme sehr bald Zersetzung eintritt. Nach öfterem Auswaschen mit Aether oder mit Alkohol war der Körper völlig rein. Die Analyse stimmte auf die Zusammensetzung des Dichinontetranilids:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{20}H_8\left\{\begin{matrix}(NHC_6H_5)_2\\O_2\\(NC_6H_5)_2\end{matrix}\right.$
C	81.95	—	81.7 pCt.
H	5.26	—	4.9 »
N	—	9.4	8.9 »

Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 248—250°. Er löst sich in concentrirter Schwefelsäure und wird daraus durch Wasser wieder unverändert gefällt. In verdünnten wie in concentrirten Alkalien ist er selbst in der Siedehitze unlöslich, löst sich aber in starker, kalter Salzsäure, woraus Wasser nach einigem Stehen büschelartig gruppirte Nadeln des salzsauren Salzes abscheidet.

Salzsaures β-Dinaphtyldichinontetranilid, $C_{44}H_{30}N_4O_2(HCl)_2$, ist in Alkohol leicht löslich und kann bei vorsichtigem Verdunsten daraus krystallinisch erhalten werden; in Wasser ist es schwer löslich.

	Gefunden	Berechnet
Cl	10.25	9.87 pCt.

Bei der Darstellung dieses Anilids schieden sich aus den Filtraten nach längerem Stehen hellrothe Nadeln ab, die in Alkohol und in Aether leicht löslich waren. Aus seiner Lösung in starker Salzsäure wurde der Körper durch Wasser in dunkelgrünen Blättchen, wahrscheinlich des salzsauren Salzes der Verbindung, gefällt. Sein Schmelzpunkt lag bei 178—180°. Die Analyse lieferte Zahlen, welche auf Naphtochinondianilid stimmen:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_5\left\{\begin{matrix}NHC_6H_5\\NC_6H_5\\O\end{matrix}\right.$
C	81.92	82.03 pCt.
H	5.10	4.95 »

In der That erwies sich der Körper in allen seinen Eigenschaften als identisch mit dem von Zincke[1]) beschriebenen β-Naphtochinondianilid. Der Verlauf der Reaction wird durch die Entstehung dieses

[1]) Diese Berichte XV, 481.

Körpers insofern klarer, als sich ergiebt, wo die bei der Bildung des Tetranilids aus Dichinon frei werdenden Wasserstoffatome hinkommen.

$$1)\ C_{20}H_{10}O_4 + 4NH_2C_6H_5 = C_{20}H_8\left\{\begin{matrix}(NHC_6H_5)_2\\ O_2\\ (NC_6H_5)_2\end{matrix}\right. + 2H_2O + 2H_2.$$

$$2)\ C_{20}H_{10}O_4 + 3H_2 = 2C_{10}H_6(OH)_2.$$

Einerseits entsteht Dichinontetranilid, andererseits β-Naphtohydrochinon, welches, nachdem es wieder zu Naphtochinon oxydirt ist, mit dem überschüssigen Anilin β-Naphtochinondianilid bildet. Dieser Verlauf des Vorganges bedingt es auch, dass das Dianilid erst nach längerem Stehen ausfällt, nachdem das Hydrochinon zur Reoxydation Zeit gehabt hat.

Da die letztere Reaction gezeigt hatte, dass das β-Dinaphtyldichinon durch Wasserstoff in statu nascendi in das gewöhnliche β-Naphtohydrochinon umgewandelt werden kann, so wurden mehrere auf die directe Ueberführung hinzielende Versuche, z. B. durch Kochen von Dinaphtyldihydrochinon mit Zinn und Salzsäure oder Zinkstaub und Eisessig den Zweck zu erreichen, angestellt, die indess erfolglos blieben.

Es schien ferner erwünscht, die verschiedenen Naphtohydrochinone, nämlich das α-Naphtohydrochinon, das β-Naphtohydrochinon und das β-Dinaphtyldihydrochinon etwas genauer vergleichend zu charakterisiren, als dies bisher der Fall war.

Dass das bei der Einwirkung von Zinnchlorür und Salzsäure auf β-Naphtochinon entstehende Reductionsproduct nicht, wie man erwarten sollte, β-Naphtohydrochinon, sondern β-Dinaphtyldihydrochinon sei, haben bereits Liebermann und Jacobson[1]) kurz angegeben. Ich habe die so erhaltene Verbindung behufs ihrer weiteren Charakterisirung noch mit Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.48 behandelt. Letztere kann zur Unterscheidung der bis jetzt bekannten Naphtohydrochinone und Dihydrochinone mit Erfolg benutzt werden, indem sie jedes der Hydrochinone in eine besonders charakteristische Form, das β-Naphtohydrochinon nämlich in Nitro-β-naphtochinon, das β-Dinaphtyldihydrochinon in β-Dinaphtyldichinon, und das α-Naphtohydrochinon in α-Naphtochinon überführt. Die in Rede stehende Verbindung ging dabei glatt in β-Dinaphtyldichinon über, war also in der That das β-Dinaphtyldihydrochinon. Ferner habe ich die Acetyläther dieser Verbindungen nach der von Liebermann und Hörmann[2]) angegebenen Acetylirungsmethode dargestellt:

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 211, 58.

[2]) Diese Berichte XI, 1619.

1. Tetracetyl-β-dinaphtyldihydrochinon

krystallisirt aus Eisessig in weissen, seidenartig glänzenden Nadeln und löst sich leicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Es schmilzt unter gleichzeitiger Zersetzung bei 165—166°. Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung $C_{20}H_{10}(OC_2H_3O)_4$.

	Gefunden	Ber. für $C_{28}H_{22}O_8$
C	68.901	69.13 pCt.
H	4.55	4.52 »

2. Diacetyl-β-naphtohydrochinon

stellt einen aus Eisessig in hübschen, durchsichtigen Blättchen krystallisirenden Körper dar, welcher in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich ist und dessen Schmelzpunkt bei 104—106° liegt.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6(OC_2H_3O)_2$
C	68.52	68.85 pCt.
H	5.27	4.91 »

3. Diacetyl-α-naphtohydrochinon

ist eine prächtig krystallisirende Verbindung, welche ebenfalls in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich ist, besonders schön aber aus Alkohol in glänzenden, durchsichtigen, anscheinend sechsseitigen Tafeln krystallisirt und bei 128—130° schmilzt.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6(OC_2H_3O)_2$
C	68.64	68.85 pCt.
H	5.13	4.91 »

Um zu sehen, ob auch α-Naphtochinon beim Reduciren mit Zinnchlorür und Salzsäure ein Dihydrochinon liefere, wurde diese schon von Liebermann angegebene Reaction von Neuem untersucht, aber dabei auch diesmal nur das gewöhnliche von Groves[1]) bereits 1873 beschriebene α-Naphtohydrochinon in allerdings prächtigen, federbartartigen Nadeln erhalten.

Wenn man α-Naphtochinon mit starker Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor bis zu erfolgter Auflösung erwärmt, so krystallisirt beim Erkalten α-Naphtohydrochinon[2]), welches auch für obige Zwecke benutzt wurde; dagegen bildet sich bei längerem Kochen fast ausschliesslich eine weisse, äusserst schwer lösliche Verbindung, die schon von Hrn. Liebermann beobachtet wurde, und welche derselbe für α-Dinaphtyldihydrochinon zu halten geneigt ist. Es gelang mir bisher nicht, sie oder ihre Acetylverbindung in völlig reinem Zustande zu erhalten. Um zu sehen, ob diese Substanz das α-Dinaphtyldihydrochinon sei, wurde sie über Zinkstaub destillirt, wobei ein Kohlen-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 167, 357.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 167, 357.

wasserstoff entstand, der leicht als das sogenannte β-β-Dinaphtyl charakterisirt werden konnte. Er ist in Alkohol wie in Aether schwer löslich, krystallisirt daraus in hübschen, schwach perlmutterglänzenden Blättchen, die bei 187° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $\begin{matrix} C_{10}H_7 \\ \vdots \\ C_{10}H_7 \end{matrix}$
C	94.27	94.49 pCt.
H	5.77	5.51 »

Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass das aus α-Naphtochinon und Jodwasserstoffsäure bei längerer Einwirkung entstehende schwer lösliche Reductionsproduct in der That das gesuchte α-Dinaphtyldihydrochinon ist.

Berlin, Organisches Laboratorium der technischen Hochschule.

644. Th. Zincke und H. Bindewald: Ueber Phenylhydrazinderivate des α- und β-Naphtochinons. Identität des α-Derivats mit dem Azoderivat des α-Naphtols.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.)

(Eingegangen am 30. December.)

Wie der Eine von uns früher mitgetheilt hat, entstehen bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf α- und β-Naphtochinon gut charakterisirte Verbindungen und wurde die aus dem β-Naphtochinon dargestellte bereits kurz beschrieben.

Beide Verbindungen haben wir jetzt genauer untersucht; sie verdienen ein besonderes Interesse, weil sie in sehr nahen Beziehungen zu den Azoderivaten des α- und β-Naphtols stehen. Das Hydrazid des α-Naphtochinons hat sich als identisch mit dem Benzolazo-α-naphtol herausgestellt, es muss als Azoverbindung aufgefasst werden, während das Hydrazid des β-Naphtochinons ein wirkliches Hydrazinderivat zu sein scheint. Mit dem Benzolazo-β-naphtol ist es nicht identisch, gleicht demselben aber sehr. Wahrscheinlich ist die Isomerie beider nur eine Ortsisomerie und das Benzolazo-β-naphtol ist als Hydrazinverbindung anzusehen.

α-Naphtochinonhydrazid.

α-Naphtochinon wird in etwa der 10—15fachen Menge Eisessig suspendirt und dann etwas mehr als die berechnete Menge von reinem salzsaurem Phenylhydrazin, gelöst in der 15fachen Menge kalten

Wassers, zugesetzt. Die Abscheidung des Hydrazids beginnt bald, man lässt aber zweckmässig 24 Stunden stehen, ehe man abfiltrirt. Zur Reinigung muss das Produkt wiederholt aus heissem Alkohol umkrystallisirt werden, oder noch besser, man löst das Rohprodukt in heissem Barytwasser[1]), filtrirt, fällt mit Säure und krystallisirt erst jetzt aus Alkohol oder auch aus heissem Benzol um.

Das α-Naphtochinonhydrazid löst sich leicht in heissem Eisessig, weniger leicht in heissem Alkohol und heissem Benzol. Aus Alkohol krystallisirt es in kleinen, dunklen Nadeln von blauem metallischem Reflex, aus Benzol in flachen Nadeln oder Blättern, welche im durchfallenden Licht roth erscheinen und sehr schönen Metallglanz zeigen. Bei 206° findet Schmelzen unter starkem Aufschäumen statt.

Die Analyse ergab:

	Gefunden				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$C_{10}H_6O(N_2HC_6H_5)$
C	78.17	77.76	77.42	—	77.42 pCt.
H	5.11	—	4.75	—	4.85 »
N	—	—	—	10.97	11.29 »

Das α-Naphtochinonhydrazid zeigt ein bemerkenswerthes Verhalten; einerseits reagirt es wie ein Phenol, und bildet Metallsalze und Aether, andererseits kann es sich auch mit Säuren zu gut charakterisirten, leidlich beständigen Verbindungen vereinigen. In kohlensaurem Natron, in Ammoniak, in Barytwasser ist es mit rothbrauner Farbe löslich. Die Alkalisalze sind in Wasser sehr leicht löslich, in concentrirter Alkalilauge dagegen unlöslich, sie scheiden sich, wenn überschüssiges Alkali vorhanden ist, beim Eindampfen harzartig ab und gehen allmählich in den krystallinischen Zustand über. Die Barytverbindung wird durch Kohlensäure zerlegt. Lösungen von Blei-, Kupfer-, Quecksilber- und Zinksalzen werden durch die Alkalisalze rothbraun gefällt; mit salpetersaurem Silber entsteht ein dunkelviolletter, sich rasch schwärzender Niederschlag.

In der Natriumverbindung kann das Natrium leicht durch Alkyl ersetzt werden, es genügt, die alkoholische Lösung derselben einige Zeit mit Jod- oder Bromalkyl am umgekehrten Kühler zu kochen; beim Erkalten resp. beim Verdünnen mit Wasser scheiden sich die entstandenen Aether ab und können durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht gereinigt werden.

---

[1]) In geringer Menge entstehen in Barytwasser unlösliche Verbindungen; ferner ein in Wasser löslicher Körper, welcher der Flüssigkeit mit Aether entzogen werden kann. Derselbe verändert sich an der Luft und ist vielleicht nur Naphtohydrochinon, welches einer Nebenreaktion seine Bildung verdankt.

Der Methyläther ist in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus in kleinen, zu Körnern vereinigten, braunen Krystallen, welche bei 83° schmelzen.

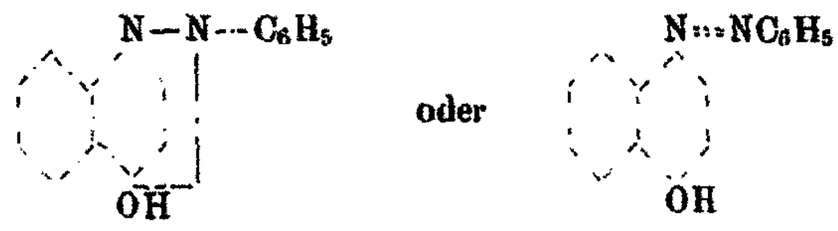
	Gefunden	Berechnet
C	77.60	77.86 pCt.
H	5.64	5.34 »

Der Aethyläther ist weniger leicht löslich; er krystallisirt in charakteristischen, langen, glänzenden Nadeln von bräunlich-gelber Farbe, welche bei 98—100° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
C	78.02	78.26 pCt.
H	6.11	5.79 »

Die Säureverbindungen des α-Naphtochinonhydrazids entstehen beim Zusammenbringen der Verbindung mit den betreffenden Säuren. Dargestellt sind salzsaures, bromwasserstoffsaures und schwefelsaures Salz, welche man in bläulichen oder grünlichen Nadeln von schönem Metallglanz erhält, wenn die heisse alkoholische oder essigsaure Lösung des Hydrazids mit der Säure versetzt wird. In Wasser, Alkohol und Essigsäure sind die Salze schwer löslich, werden aber von diesen Lösungsmitteln namentlich in frisch gefälltem Zustand oder in der Wärme leicht zerlegt; bei Gegenwart von freier Säure sind sie beständig. Einmal lufttrocken scheinen sie beim Aufbewahren unverändert zu bleiben, doch enthalten die lufttrockenen Verbindungen weniger als 1 Aeq. Säure auf 1 Aeq. der Hydrazinverbindung.

Constitution des α-Naphtochinonhydrazids. Identität mit Benzolazo-α-naphtol. Die Löslichkeit des Hydrazids in Alkalien und in Barytwasser, sowie die Ueberführung desselben in den Methyl- und Aethyläther weisen auf das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe in jenen Verbindungen hin. Die Bildung dieser Gruppe ist leicht verständlich; sie kann aus dem H-Atom und dem einen noch vorhandenen Sauerstoffatom entstanden sein. Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf α-Naphtochinon wird zuerst unter Austritt von Wasser die Verbindung $C_{10}H_6O\cdots N_2H.C_6H_5$ entstehen und diese dann übergehen in $C_{10}H_6\begin{cases}OH\\N_2\cdots C_6H_5.\end{cases}$ Letztere kann auf zweierlei Weise interpretirt werden:



Kommt ihr die letztere Formel zu, so ist sie nichts anderes als eine Azoverbindung, und muss mit dem zuerst von Typcke,

später von Liebermann[1]) dargestellten Benzolazo-α-naphtol identisch sein. Nach Liebermann schmilzt dasselbe bei 193°, also um 13° niedriger als die von uns aus α-Naphtochinon dargestellte Verbindung, und würde diese Differenz für eine Verschiedenheit beider Körper sprechen, so dass die erstere Formel, welche an und für sich nicht unwahrscheinlich ist, zu adoptiren wäre. Da aber über das Benzolazo-α-naphtol ausser dem Schmelzpunkt nichts bekannt ist, so haben wir der Sicherheit wegen dasselbe dargestellt und genau mit unserer Verbindung verglichen; wir haben dabei gefunden, dass beide Substanzen sich so vollständig gleich verhalten, dass an ihrer Identität nicht gezweifelt werden kann.

Das Benzolazo-α-naphtol, mit Hülfe von Barytwasser gereinigt, krystallisirt aus Alkohol oder Benzol in derselben Weise wie das α-Naphtochinonhydrazid; es schmilzt wie dieses unter Aufschäumen bei 206°. Liebermann dürfte demnach die Verbindung nicht völlig rein unter Händen gehabt haben.

Der Methyläther, aus der Natriumverbindung mit Jodmethyl dargestellt, schmilzt bei 83°.

	Gefunden	Berechnet
C	77.83	77.86 pCt.
H	5.65	5.34 »

Der Aethyläther, in derselben Weise mit Bromäthyl dargestellt, krystallisirt in langen, bräunlichgelben Nadeln und schmilzt bei 99—100°.

	Gefunden	Berechnet
C	78.26	78.26 pCt.
H	6.23	5.79 »

Mit Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Schwefelsäure bildet das Benzolazo-α-naphtol Salze, welche sich in keiner Weise von den oben beschriebenen der Hydrazinverbindung unterscheiden.

Das salzsaure Salz haben wir etwas genauer untersucht: in alkoholischer Lösung dargestellt, bildet es kleine bläuliche, metallglänzende Nadeln, deren Analyse in lufttrockenen Zustande 9.15 pCt. Salzsäure ergab; aus essigsaurer Lösung wurde es in langen, verfilzten Nadeln von grünlich goldenen Metallglanz erhalten, welche 9.45 pCt. Salzsäure enthielten, während sich für das Salz: $C_{16}H_{12}N_2O,HCl$ 12.8 pCt. Salzsäure berechnen. Ein Salz von nahezu gleicher Zusammensetzung erhält man, wenn über die trockene Azoverbindung trockene Chlorwasserstoffsäure geleitet wird, im Maximum wurden 9.81 pCt. Salzsäure aufgenommen, so dass das entstandene salzsaure Salz 8.93 pCt. Salzsäure enthielt. Beim Ueberleiten von trockener Luft tritt keine Gewichtsabnahme ein, das Salz bleibt unverändert.

---

[1]) Diese Berichte XVI, 2858.

Ausserdem haben wir noch die Acetylverbindung dargestellt; dieselbe bildet sich beim Erhitzen des Azoderivats mit einem Gemisch von Essigsäure und Acetylchlorid auf 120°. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig und Alkohol wird sie gereinigt. Kleine, glänzende braunrothe Nadeln von 128° Schmelzpunkt, in heissem Alkohol und heisser Essigsäure leicht löslich.

	Gefunden	Berechnet.
C	73.95	74.48 pCt.
H	5.03	4.83 »

Nach diesen Versuchen wird man die Hydrazinverbindung des α-Naphtachinons [1]) als identisch mit dem Azoderivat des α-Napthols ansehen und durch die zweite Formel ausdrücken müssen, welche ja auch mit dem Verhalten in Bezug auf Bildung von Metall- und Alkylderivaten in Uebereinstimmung steht, das Verhalten gegen starke Säuren aber nicht ausreichend erklärt [2]).

β-Naphtachinonhydrazid.

Diese schöne Verbindung wird in derselben Weise dargestellt, wie die α-Naphtachinonverbindung [3]); durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wird sie gereinigt. Lange, tiefrothe Nadeln von goldigem Metallglanz, welche bei 138° schmelzen. In heissem Alkohol und heisser Essigsäure ziemlich leicht löslich, in Wasser unlöslich.

---

[1]) Versuche andere Chinone mit Hülfe von Phenylhydrazin in Azo-Oxyverbindungen überzuführen, haben bis jetzt keinen Erfolg gehabt.

[2]) Will man sich über diese Verbindungen Rechenschaft geben, so kann man annehmen, dass hier Derivate der isomeren Hydrazinverbindung vorliegen. In alkalischer Lösung würde demnach die Azoverbindung die beständigere sein, in saurer dagegen das Hydrazid. Je nach den Verhältnissen reagirte also der in Rede stehende Körper entweder nach der Formel: $C_{10}H_6 \left\{ \begin{matrix} OH \\ N_2C_6H_5 \end{matrix} \right. \begin{matrix} (\alpha) \\ (\alpha) \end{matrix}$ oder nach der Formel: $C_{10}H_6 \left\{ \begin{matrix} O \\ N_2HC_6H_5 \end{matrix} \right. \begin{matrix} (\alpha) \\ (\alpha) \end{matrix}$.

Aehnliche Annahmen dürfen auch wohl bezüglich anderer Verbindungen gemacht werden, so wird man z. B. für die sogenannten Nitrosophenole annehmen können, dass sie einmal entsprechend der Formel: $CxHy \left\{ \begin{matrix} OH \\ NO \end{matrix} \right.$, ein andermal entsprechend der Formel: $CxHy \left\{ \begin{matrix} O \\ N.OH \end{matrix} \right.$ reagiren. Für die Acetessigsäure wird man für gewisse Reaktionen neben der gebräuchlichen Formel den Ausdruck $CH_3 - C(OH) = CH - COOH$ in Betracht ziehen können. Th. Z.

[3]) Auch hier bildet sich ein in Wasser lösliches, leicht veränderliches Nebenprodukt, wahrscheinlich das Hydrochinon.

Die Analyse ergab:

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{10}H_6\begin{cases}O\\N_2HC_5H_5\end{cases}$
C	77.42	77.56	—	77.42 pCt.
H	5.15	5.23	—	4.85 »
N	—	—	11.49	11.29 »

Das β-Naphtachinonhydrazid ist im Gegensatz zu der α-Verbindung ein indifferenter Körper, es verbindet sich weder mit Basen noch mit Säuren. Im verdünnten Alkali löst es sich in geringer Menge mit rother Farbe auf, beim Erwärmen werden grössere Mengen aufgenommen, fallen aber beim Erkalten wieder heraus. Auch von verdünnten Säuren wird etwas gelöst, die Bildung von Salzen findet aber nicht statt. Concentrirte Schwefelsäure löst mit violettrother Farbe, beim Verdünnen mit Wasser fällt die Verbindung wieder aus.

Zinnchlorür wirkt energisch reducirend ein [1]), es entsteht ein Amidonaphtol, welches bei der Oxydation mit Chromsäure oder Eisenchlorid β-Naphtochinon liefert. Eine Spaltung der Verbindung in Phenylhydrazin und β-Naphtochinon ist bis jetzt nicht gelungen.

In essigsaurer Lösung mit Brom behandelt, liefert das β-Naphtachinonhydrazid ein in Alkohol und Eisessig schwer lösliche, in feinen, tiefrothen Nadeln, krystallisirende Verbindung, welche bei 215—219° schmilzt. Die Analyse ergab einen Gehalt von 39.95 pCt. Brom, demnach liegt ein Bibromid $C_{16}H_{10}Br_2N_2O$ vor, welches 39.40 pCt. Brom verlangt.

Mit Salpetersäure für sich oder in essigsaurer Lösung behandelt, geht das β-Hydrazid in eine gelbe, in Nadeln von 138° Schmelzpunkt krystallisirende Verbindung über, welche in Alkalien leicht mit bräunlicher Farbe löslich ist.

Die Identität des α-Naphtochinonhydrazids mit dem Benzolazo-α-naphtol legt natürlich die Vermuthung nahe, dass das eben beschriebene β-Derivat identisch sei mit dem Benzolazo-β-naphtol. Um dieses mit Sicherheit entscheiden zu können, haben wir letzteres dargestellt und mit unserer Verbindung verglichen.

Beide sehen ganz gleich aus, sind aber doch bestimmt verschieden, wie dieses auch aus den Angaben Liebermann's, welche wir bestätigen können, folgen würde. Wir haben ebenfalls den Schmelz-

---

[1]) Diese auch schon anderweitig beobachtete Spaltung der Hydrazinderivate durch Zinnchlorür lässt sich vielleicht zur Darstellung einiger sonst schwer zugänglicher Derivate verwenden. Aus den Hydraziden der Aldehyde und Ketone wird man die primären Amine primärer resp. sekundärer Alkohole erhalten; aus den Hydraziden der Zuckerarten könnten die Amidabkömmlinge derselben entstehen. Th. Z.

punkt des Benzolazo-β-naphtols zu 134° beobachtet und gefunden, dass es in Alkali fast ganz unlöslich ist, dagegen mit Säuren Salze bildet.

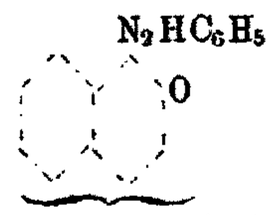
In Eisessig gelöst und mit Brom behandelt, geht es in eine Bromverbindung über, welche aus Alkohol und Eisessig in dunkelbraunrothen Nadeln krystallisirt und bei 167—168° schmilzt.

Die Analyse ergab einen Gehalt von 23.66 pCt. Brom; die Verbindung ist also ein Monobromid, $C_{16}H_9BrN_2O$, für welches sich 24.46 pCt. Brom berechnen. Dieselbe ist bereits von L. Morgary [1]) beschrieben, welcher den Schmelzpunkt zu 160—161° angiebt.

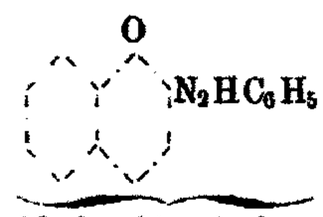
Gegen Salpetersäure verhält sich das Benzolazo-β-naphtol wie das β-Naphtochinonhydrazid, es geht in einen gelben, in Alkalien löslichen Körper über.

Für das β-Naphtochinonhydrazid wird man bezüglich der Constituton nicht in Zweifel sein; es liegt hier eine Hydrazinverbindung vor, keine Azoverbindung; das β-Naphtochinon reagirt in anderer Weise mit Phenylhydrazin als das α-Naphtochinon.

Für eine wirkliche Hydrazinverbindung möchten wir aber auch das Benzolazo-β-naphtol trotz des verschiedenen Verhaltens gegen Brom ansehen; beide Verbindungen unterscheiden sich nur durch die Stellung der Seitenketten:

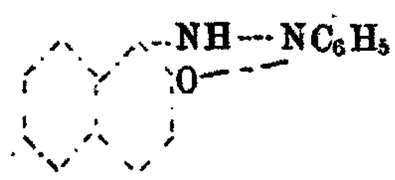


Benzolazo-β-naphtol



β-Naphtochinonhydrazyd.

Wir halten diese Auffassung vorläufig für richtiger wie die von Liebermann [2]) geäusserte, welche der ersteren Verbindung, um ihr abweichendes Verhalten von der α-Naphtolverbindung zu erklären, die Formel



gegeben hat.

Wir hoffen unsere Ansicht auch experimentell durch Darstellung und Vergleichung der aus beiden entsprechenden Amidonaphtole beweisen zu können.

---

[1]) Diese Berichte XVI, 2863.

[2]) Diese Berichte XVI, 2929.

Schliesslich wollen wir noch darauf hinweisen, dass es vielleicht gelingen wird, die beiden isomeren Hydrazinverbindungen in Azooxyderivate überzuführen. Natriumamalgam verwandelt beide in alkalilösliche Verbindungen, welche also wohl die Hydroxylgruppe enthalten. Untersucht sind diese Verbindungen noch nicht.

---

645. Willibald Gebhardt: Zur Geschichte der secundären Amine. II.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLXXVI.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 24. November vom Verfasser.)

Bei Fortsetzung der Untersuchungen über die Einwirkung von Senfölen und Isocyansäureäthern sowie der Rhodanwasserstoffsäure und der Cyansäure auf secundäre Amine bin ich zu analogen Resultaten gelangt, wie bisher[1]). Jedesmal bilden sich aus den secundären Aminen durch Einwirkung von Senfölen die bisher unbekannten trisubstituirten Thioharnstoffe, die Weith und Schröder[2]) darzustellen vergeblich sich bemüht hatten:

$$\text{I.}\quad RNCS + R_I R_{II} NH = CS\begin{cases} NHR^{3)} \\ NR_I R_{II} \end{cases},$$

wie durch Isocyansäureester die entsprechenden trisubstituirten Harnstoffe:

$$\text{II.}\quad RNCO + R_I R_{II} NH = CO\begin{cases} NHR \\ NR_I R_{II} \end{cases},$$

während durch Einwirkung der Sulfocyansäure und der Cyansäure die unsymmetrischen disubstituirten Thioharnstoffe und Harnstoffe resultiren:

(statt R in Gleichung I und II Wasserstoff gesetzt:)

$$\text{III.}\quad HNCS + R_I R_{II} NH = CS\begin{cases} NH_2 \\ NR_I R_{II} \end{cases}.$$

$$\text{IV.}\quad HNCO + R_I R_{II} NH = CO\begin{cases} NH_2 \\ NR_I R_{II} \end{cases}.$$

---

[1]) W. Gebhardt, diese Berichte XVII, 2088.

[2]) Diese Berichte VIII, 298.

[3]) Wo R, R_I, R_{II} Alkyle und Phenylreste bedeuten.

Die neu dargestellten und im folgenden zu beschreibenden Körper zeichnen sich fast alle wie die bisherigen durch vorzügliche Krystallisationsfähigkeit aus. — Während ich bisher nur aromatische Senföle und aromatische secundäre Amine in Anwendung brachte, ist die Betrachtung diesmal auch auf aliphatische Senföle — das Methyl- und Allylsenföl — und ein aliphatisches secundäres Amin — das Diäthylamin — ausgedehnt worden. Von den Isocyansäureäthern habe ich mich auch diesmal auf das so reactionsfähige Phenylisocyanat, das Carbanil, beschränkt.

Im voraus mögen indessen noch einige Bemerkungen über die bereits beschriebenen Verbindungen angeführt sein:

Der Methyldiphenylthioharnstoff, der sich, wie nachgewiesen, mit Anilin beim Kochen umsetzt in Diphenylthioharnstoff und Methylanilin [1]), wird durch Ammoniak analog gespalten in Monophenylthioharnstoff und Methylanilin:

$$CS\begin{cases} NHC_6H_5 \\ N(CH_3)C_6H_5 \end{cases} + NH_3 = CS\begin{cases} NHC_6H_5 \\ NH_2 \end{cases} + C_6H_5NH(CH_3).$$

Beim Einschliessen des erwähnten Thioharnstoffs mit alkoholischem Ammoniak auf 100° ist die Spaltung schon nach kurzer Zeit glatt erfolgt; bei Zusatz von Wasser fällt der in heissem Wasser lösliche und aus diesem in Nadeln vom Schmelzpunkt 153° krystallisirende Monophenylthioharnstoff nieder, während die Anwesenheit des durch seinen characteristischen Geruch schon genugsam bestätigten Methylanilins noch dadurch bewiesen wurde, dass aus ihm durch Phenylsenföl der soeben gespaltene Methyldiphenylthioharnstoff regenerirt wurde. Es war nun von Interesse zu erfahren, wie sich der trisubstituirte Thioharnstoff gegen Toluidin verhalten würde. Anstatt des zu erwartenden Phenyl-*o*-tolylthioharnstoffs (Schmp. 139°) hatte sich bei nur kurzem Kochen mit *o*-Toluidin der Di-*o*-tolylthioharnstoff (Schmp. 159°) gebildet. Es lag demgemäss die Annahme nahe, dass sich aus Methyldiphenylthioharnstoff und *o*-Toluidin in erster Phase der Reaction der Phenyl-*o*-tolylthioharnstoff gebildet habe, und aus diesem bei weiterer Einwirkung des Amins der Di-*o*-tolylthioharnstoff entstanden sei:

$$\text{a)}\ CS\begin{cases} NHC_6H_5 \\ N(CH_3)C_6H_5 \end{cases} + C_7H_7NH_2 = CS\begin{cases} NHC_6H_5 \\ NHC_7H_7 \end{cases} + C_6H_5NH(CH_3),$$

$$\text{b)}\ CS\begin{cases} NHC_6H_5 \\ NHC_7H_7 \end{cases} + C_7H_7NH_2 = CS\begin{cases} NHC_7H_7 \\ NHC_7H_7 \end{cases} + C_6H_5NH_2.$$

[1]) Diese Berichte XVII, 2090.

In der That war nicht nur Anilin nachweisbar, sondern als aus Phenylsenföl und *o*-Toluidin dargestellter Phenyl-*o*-tolylthioharnstoff mit *o*-Toluidin nur kurze Zeit gekocht wurde, hatte sich glatt die Reaction nach Gleichung b) vollzogen.

Der Aethyldiphenylthioharnstoff wird analog der entsprechenden Methylverbindung beim Kochen mit Anilin in Aethylanilin und Thiocarbanilid gespalten.

Während ferner der neu dargestellte Phenylmethyl-*o*-tolylthioharnstoff — (den ich als eine, dem Thiocarbanilid ähnliche, in silberglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 121° krystallisirende Verbindung beim Zusammengiessen von Methylanilin und *o*-Tolylsenföl erhielt) — sich glatt in Diphenylthioharnstoff, *o*-Toluidin und Methylanilin spaltet, indem aus dem in erster Reaction entstandenen Phenyl-*o*-tolylthioharnstoff sich durch Anilin Diphenylthioharnstoff und *o*-Toluidin bildet:

$$\text{a)}\ CS\begin{cases} NHC_7H_7 \\ N(CH_3)C_6H_5 \end{cases} + C_6H_5NH_2 = CS\begin{cases} NHC_7H_7 \\ NHC_6H_5 \end{cases},$$

$$\text{b)}\ CS\begin{cases} NHC_7H_7 \\ NHC_6H_5 \end{cases} + C_6H_5NH_2 = CS\begin{cases} NHC_6H_5 \\ NHC_6H_5 \end{cases},$$

(in der That setzt sich Phenyl-*o*-tolylthioharnstoff mit Anilin nach b) um) — wird der Phenylmethyl-*p*-Tolylthioharnstoff durch Aufkochen mit Anilin nur nach Gleichung a) in Phenyl-*p*-tolylthioharnstoff und Methylanilin zersetzt. Erst bei längerem Erhitzen mit Anilin verläuft dann auch die analoge Zersetzung wie bei dem Orthokörper: Phenyl-*p*-tolylthioharnstoff, den Staats[1]) aus *p*-Tolylsenföl und Anilin dargestellt und welchen ich aus Phenylsenföl und *p*-Toluidin mit grösster Leichtigkeit als einen bei 141° schmelzenden Körper (Staats giebt als Schmelzpunkt 135° an) erhielt, erleidet, mit Anilin nur kurze Zeit gekocht, keine Veränderung; erst bei längerem Kochen findet die erwähnte Zersetzung nach b) in Thiocarbanilid und *p*-Toluidin statt.

Was den Triphenylthioharnstoff anbetrifft, der von allen trisubstituirten Thioharnstoffen das meiste Interesse erweckt, so konnte trotz vieler neu angestellter Versuche eine bessere Ausbeute nicht erzielt werden. Auch als das Gemisch von Diphenylamin und Phenylsenföl bis über 400° im Rohr erhitzt wurde, hatte die Ausbeute nicht zugenommen: 10 g des Gemisches gaben höchstens ca. $^1/_3$ g Triphenylthioharnstoff neben unzersetztem Diphenylamin und einem braunen, nicht unangenehm riechenden, schmierigen Oel. Eine genauere Untersuchung dieses Thioharnstoffs musste demnach vorläufig noch unter-

[1]) Diese Berichte XIII, 137.

bleiben und konnte ich nur sein Verhalten gegen kochendes Anilin feststellen: er zersetzt sich mit diesem in Diphenylamin und Thiocarbanilid.

Die ungenügende Bildung von Triphenylthioharnstoff hatte mich veranlasst, eine andere event. Synthese dieses Körpers in's Auge zu fassen, indem ich in gleicher Weise, wie A. W. Hofmann [1]) aus Diphenylguanidin durch Schwefelkohlenstoff den Diphenylthioharnstoff und A. Bernthsen und G. Friese [2]) aus Tetraphenylguanidin ebenso den Tetraphenylthioharnstoff erhalten haben, den gewünschten Thioharnstoff aus dem unsymmetrischen β-Triphenguanidin

$$NH = C \begin{cases} NHC_6H_5 \\ N(C_6H_5)_2 \end{cases}$$

durch Schwefelkohlenstoff zu bekommen hoffte. Bei Durchsicht der Arbeit von Weith und Schröder [3]) über das anzuwendende Guanidin ersah ich indessen, dass die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf dasselbe schon von diesen Forschern versucht worden ist und dass dabei nicht der auch von ihnen gewünschte Thioharnstoff resultirt, sondern eine von der erwarteten vollkommen abweichende Zersetzung eingetreten war. Demgemäss und da für das Monophenylguanidin die Schwefelkohlenstoffreaction auch noch nicht bewiesen ist, wird auch der Rückschluss angreifbar, den Bernthsen und Friese [4]) aus dem Verhalten ihres Tetraphenylthioharnstoffs auf die Constitution der anderen substituirten Thioharnstoffe ziehen, ein Rückschluss, der eben darauf basirt, dass alle substituirten Thioharnstoffe aus den entsprechenden Guanidinen genau durch die Schwefelkohlenstoffreaction entstehen.

Was die trisubstituirten Harnstoffe anbetrifft, so verhalten sich der Methyl- und der Aethyldiphenylharnstoff genau so wie der Triphenylharnstoff. Im trockenen Reagensgläschen erhitzt, tritt sofort der intensive Carbanilgeruch auf, indem eine Spaltung in diesen Isocyansäureäther und Methyl- resp. Aethylanilin stattfindet. Mit Alkali zusammengeschmolzen, bildet sich Kohlensäure, Anilin und Methyl- resp. Aethylanilin.

Das Verhalten der unsymmetrisch disubstituirten Thioharnstoffe gegen Amine wurde durch Kochen des unsymmetrischen Methylphenylthioharnstoffs mit Anilin ermittelt. Statt des zu erwartenden Monophenylthioharnstoffs bildete sich der Diphenylthioharnstoff. Die Vermuthung lag demgemäss nahe, dass ebenfalls hier die Reaction in zwei Phasen verlaufen sei, dass sich in erster Linie Monophenyl-

---

[1]) Diese Berichte II, 460.
[2]) Diese Berichte XV, 1531.
[3]) Diese Berichte VIII, 294.
[4]) Diese Berichte XV, 1534.

thioharnstoff neben Methylanilin und dann aus dem monophenylirten Thioharnstoff durch weitere Anilineinwirkung der diphenylirte gebildet habe. Zur Bestätigung dessen wurde Monophenylthioharnstoff mit Anilin nur wenige Sekunden gekocht und in der That entwickelte sich Ammoniak und die Umwandlung in Thiocarbanilid hatte sich glatt vollzogen. Der unsymmetrische Aethylphenylthioharnstoff verhält sich analog.

Von neu dargestellten Verbindungen mögen nun erwähnt sein:

Allylphenyläthylthioharnstoff,
C_3H_5---HN---CS---N(C_2H_5)C_6H_5.

Aus Methylanilin und Allylsenföl konnte ich — wie schon berichtet — trotz der heftigen Reaction, die sich beim Zusammengiessen beider Flüssigkeiten bemerkbar macht, keinen krystallisirten Körper erhalten. Das entstandene dickflüssige Oel ist auch nach monatelangem Stehen unter der Luftpumpe nicht erstarrt. Dagegegen hatte ich bei Anwendung von Aethylanilin ein etwas besseres Resultat: Beim Zusammengiessen molecularer Mengen dieses und des Allylsenföls entsteht ebenfalls Erhitzung und das Flüssigkeitsgemisch wird bald dickflüssig. Nach wenigen Tagen hat sich dann das Oel mit langen Krystallnadeln durchsetzt und bald ist der grösste Theil fest, besonders wenn man das Gefäss in eine Kältemischung stellt. Der vom Oel befreite Krystallkuchen ist indessen äusserst schwer zu reinigen, da der Körper sehr niedrig schmilzt (bei ca. 26°) und in fast allen Lösungsmitteln äusserst leicht löslich ist; aus diesen scheidet er sich dann nicht im festen Aggregatzustand, sondern als Oel aus. Eine Schwefelbestimmung gab demnach (wegen des noch anhaftenden Allylsenföls) zu hohe Zahlen; dennoch ist kein Zweifel, dass in dem sonst gut krystallisirten Körper der Allylphenyläthylthioharnstoff vorliegt.

Symmetrischer Dimethylphenylthioharnstoff,
CH_3---HN---CS---N(CH_3)C_6H_5.

Aus Methylanilin und Methylsenföl in glasglänzenden, durchsichtigen Prismen vom Schmelzpunkt 114°, die in Alkohol sehr leicht löslich, in Wasser fast unlöslich sind.

Ber. für $C_9H_{12}N_2S$		Gefunden
S	17.77	17.89 pCt.

Methylphenyläthylthioharnstoff,
CH_3---HN---CS---N(C_2H_5)C_6H_5.

Aus Aethylanilin durch Methylsenföl gut krystallisirt, in Alkohol noch leichter löslich, als der vorige.

Beide zerfallen, mit Anilin gekocht, in Diphenylthioharnstoff, Methylamin und Methylanilin resp. Aethylanilin.

Auch hierbei treten also zwei aufeinander folgende Reactionen ein.

a) $CS\begin{cases}NHCH_3\\N(CH_3)C_6H_5\end{cases} + C_6H_5NH_2 = CS\begin{cases}NHCH_3\\NHC_6H_5\end{cases}$,

b) $CS\begin{cases}NHCH_3\\NHC_6H_5\end{cases} + C_6H_5NH_2 = CS\begin{cases}NHC_6H_5\\NHC_6H_5\end{cases} + CH_3NH_2$.

Der Methylphenylthioharnstoff ist noch unbekannt.

Ich stellte ihn aus Methylsenföl und Anilin als einen in sechsseitigen Tafeln krystallisirten, bei 113° schmelzenden Körper dar, der in Alkohol leicht löslich ist. Derselbe wurde mit Anilin nur kurze Zeit erhitzt und unter Methylaminentwicklung ging der Uebergang in Thiocarbanilid wie vermuthet vor sich.

Diäthylallylthioharnstoff, $C_3H_5 - HN - CS - N(C_2H_5)_2$.

Während Diäthylamin auf Methylsenföl allerdings reagirt, aber zu keinem festen Körper, sondern zu einem dickflüssigen Oele führt, erhält man durch Einwirkung des Allylsenföls — die Wärmeentwickelung bei dieser Reaktion ist sehr gross — einen in Alkohol und Benzol leicht löslichen, in Ligroïn schwer und in Wasser unlöslichen Thioharnstoff, der bei 55° schmilzt und aus verdünntem Alkohol in zolllangen nadelförmigen Prismen, ebenso aus Benzol, das mit wenig Ligroïn versetzt wird, in concentrisch gruppirten, langen, zugespitzten Nadeln anschiesst. Durch eine Schwefelbestimmung wurde die angenommene Zusammensetzung bestätigt:

	Ber. für $C_8H_{16}N_2S$	Gefunden
S	18.60	18.07 pCt.

Diäthyl-*o*-tolylthioharnstoff, $C_7H_7 - HN - CS - N(C_2H_5)_2$.

Während das ölige Reaktionsprodukt von Diäthylamin und Phenylsenföl ebenfalls nicht zum Erstarren zu bringen ist, erhält man durch *o*-Tolylsenföl schöne, glasglänzende Nadeln und Prismen (aus warmem Alkohol), die den Schmelzpunkt 102° zeigen und durch die Analyse als oben genannte Verbindung gekennzeichnet wurden:

	Berechnet für $C_{12}H_{18}N_2S$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	64.86	—	—	pCt.
H	8.11	—	—	»
N	12.61	13.03	—	»
S	14.41	—	14.88	»

Wird dieser Thioharnstoff mit Anilin erhitzt, so bildet sich glatt der Diphenylthioharnstoff neben Diäthylamin und *o*-Toluidin, indem der zuerst entstandene Phenyl-*o*-tolylthioharnstoff durch das über-

schüssige Anilin weiter zersetzt wird (siehe Methylphenyl-*o*-tolylthioharnstoff).

Diäthylphenylharnstoff, $C_6H_5 \cdots HN \cdots CO \cdots N(C_2H_5)_2$.

Diäthylamin und Phenylisocyanat verbinden sich unter intensiver Reaktion zu einem in Alkohol leicht löslichen, aus Benzol durch Ligroïn in schönen Nadeln vom Schmp. 85° krystallisirenden Körper. Eine Stickstoffbestimmung führte zu der erwarteten Zahl:

	Ber. für $C_{11}H_{16}N_2O$	Gefunden
N	14.58	14.48 pCt.

Di-*β*-naphtylphenylharnstoff, $C_6H_5 \cdots HN \cdots CO \cdots N(C_{10}H_7)_2$.

Aus Di-*β*-Naphtylamin, das nach der Vorschrift von Benz [1]) aus *β*-Naphtol, *β*-Naphtylamin und wasserhaltigem Chlorcalcium in guter Ausbeute erhalten worden war, und Carbanil resultiren kleine, weisse und weiche Nadeln, die meist verfilzt zusammenliegen und in kaltem Alkohol fast unlöslich sind; aus warmem Alkohol, in welchem sie sich auch nicht sehr lösen, umkrystallisirt, zeigen sie den Schmp. 179° und gaben bei der Elementaranalyse die erwünschten Zahlen:

	Ber. für $C_{27}H_{20}N_2O$	Gefunden
C	83.50	83.34 pCt.
H	5.15	5.50 »

Es war von Interesse, auch die als secundäre Amine erkannten Alkaloide, das Piperidin und das Homologe desselben, das Coniin, nach dieser Richtung hin zu untersuchen. Auch bei ihnen, insbesondere bei dem ersteren, war die bei den secundären Aminen fast allgemein beobachtete grosse Heftigkeit der Reaktion auf Senföle, Carbanil und Rhodanwasserstoffsäure ersichtlich.

Piperidylphenylthioharnstoff, $C_6H_5 \cdots HN \cdots CS \cdots N = C_5H_{10}$.

Piperidin und Phenylsenföl verbinden sich lebhaft mit einander unter Bildung eines in warmem Alkohol sehr leicht löslichen und aus demselben in centimeterlangen, dicken, glänzenden Nadeln krystallisirenden Körpers vom Schmp. 98°. Das analytische Ergebniss war:

	Berechnet für $C_{12}H_{16}N_2S$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	65.46	—	—	pCt.
H	7.27	—	—	»
N	12.72	13.06	—	»
S	14.54	—	14.42	»

[1]) Diese Berichte XVI, 17.

Derselbe wurde mit Anilin gekocht und sofort trat der heftige Piperidingeruch auf; die erwartete Spaltung in Thiocarbanilid und Piperidin hatte sich vollzogen.

Ebenso erhält man durch die Einwirkung der beiden Tolylsenföle auf dieses Alkaloid die beiden sich äusserlich etwas ähnelnden, schönen Thioharnstoffe, C_7H_7---HN---CS---N=C_5H_{10}:

a) Piperidyl-*o*-tolylthioharnstoff

krystallisirt aus heissem Alkohol in zollangen, glasglänzenden Prismen vom Schmp. 98°.

	Ber. für $C_{13}H_{18}N_2S$	Gefunden
S	13.67	13.73 pCt.

b) Piperidyl-*p*-tolylthioharnstoff.

In schön ausgebildeten, dicken Prismen oder langen Nadeln, die sich prismatisch zusammenlegen und in warmem Alkohol sehr leicht löslich sind. Der Schmelzpunkt ist 132°.

Die analytischen Belege:

	Berechnet für $C_{13}H_{18}N_2S$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	66.66	66.44	—	pCt.
H	7.69	7.95	—	»
N	11.97	—	—	»
S	13.67	—	13.36	»

Piperidylmethylthioharnstoff, CH_3---H—N---CS---N=C_5H_{10}.

Beim Zusammengiessen von Methylsenföl mit Piperidin findet eine ausserordentlich heftige Wärmeentwickelung statt, die sogar noch eintritt, wenn man das Senföl in das stark mit Benzol verdünnte Piperidin tropfen lässt. Der in Alkohol sehr leicht lösliche Thioharnstoff krystallisirt aus diesem in dicken, rhombischen, durchsichtigen Prismen und hat den Schmelzpunkt 125°.

	Ber. für $C_7H_{14}N_2S$	Gefunden
S	20.25	20.27 pCt.

Piperidilphenylharnstoff, C_6H_5---HN---CO---N=C_5H_{10}.

Carbanil reagirt ebenfalls äusserst heftig mit Piperidin. Der entstehende Harnstoff ist in heissem Alkohol und in Benzol leicht löslich und krystallisirt aus ersterem in Prismen und aus letzterem wird er durch Ligroïn, in welchem er schwer löslich, in langen Nadeln abge-

schieden, die bei 168° schmelzen. Die obige Zusammensetzung wurde durch die Analysen beststätigt:

	Berechnet für $C_{12}H_{16}N_2O$	Gefunden I.	II.	
C	70.59	70.55	—	pCt.
H	7.85	7.72	—	»
N	13.72	—	13.81	»
O	7.84	—	—	»

Piperidylthioharnstoff, $H_2N\cdots CS-N\equiv C_5H_{10}$.

Rhodankaliumlösung wird mit einer Lösung von Piperidinsulfat zusammen zur Trockne verdampft, der gepulverte Rückstand mit absolutem Alkohol ausgekocht und das alkoholische Filtrat langsam verdunstet. Es scheidet sich dann bald der Thioharnstoff in grossen 4- und 6seitigen Tafeln aus, die in Alkohol und Wasser sehr leicht löslich sind und sich ebenfalls in warmen Aceton und in Chloroform lösen. Aus heissem Benzol, in welchem der Piperidylthioharnstoff schwer löslich, scheidet er sich in langen, feinen Nadeln ab. Schmelzpunkt 92°.

Eine Schwefelbestimmung führte zu einer auf die obige berechneten Zahl:

	Ber. für $C_6H_{12}N_2S$	Gefunden
S	22.22	21.61 pCt.

Der entsprechende Piperidylharnstoff $H_2N\cdots CO\cdots N\equiv C_5H_{10}$ wurde von Cahours[1]) dargestellt.

Coniin giebt ebenso wie Piperidin mit Senfölen gut krystallisirte Körper; ich führe nur an:

Coniylphenylthioharnstoff, $C_6H_5\cdots HN\cdots CS\cdots N\equiv C_8H_{16}$, aus Coniin und Phenylsenföl. Seidenglänzende Nadeln oder bei langsamer Verdunstung aus Alkohol kleine glasglänzende Prismen, die den Schmp. 88° zeigen.

Analyse:

	Ber. für $C_{15}H_{22}N_2S$	Gefunden
S	12.22	12.19 pCt.

Mit Phenylisocyanat verbindet sich Coniin ebenfalls, doch ist das erhaltene Product ein wenig schöner Körper, der in allen Lösungsmitteln — Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Ligroïn, Schwefelkohlenstoff — leicht löslich und deshalb schwer zu reinigen ist, da er sich aus diesen immer harzartig abscheidet. Doch ist zweifellos der vorliegende Körper als

Conylphenylharnstoff, $C_6H_5\cdots HN\cdots CO\cdots N\equiv C_8H_{16}$

anzusprechen.

[1]) Ann. de chimie [3], 38, 84.

Die Einwirkung von Chlorkohlensäureäthern auf secundäre Amine zur Darstellung von Carbaminsäureestern ist schon von einigen Forschern untersucht worden. So stellte Schreiber[1]) aus Dimethylamin und Aethylchlorocarbonat das Dimethylurethan, ebenso Custer[2]) aus Diisoamylamin das entsprechende Urethan und Weith[3]) aus Diphenylamin und Chlorkohlensäureäthylester das Diphenylurethan dar. Schotten[4]) erhielt das Piperidylurethan.

Versetzt man Methylanilin mit Chlorkohlensäureester ohne weiteres, so findet eine fast explosive Reaktion statt, und auch als mit Aether verdünnt wurde, war die Einwirkung immer noch so heftig, dass die Flüssigkeit theilweise aus dem Gefäss geschleudert wurde. Man muss zur Darstellung von

Methylphenylurethan, $C_2H_5O---CO---N(CH_3)C_6H_5$

das Methylanilin demgemäss sehr stark mit Aether verdünnen und dann tropfenweise das Aethylchlorocarbonat hinzufügen. Das salzsaure Salz des Amins scheidet sich dabei sofort aus, indem eine Zersetzung stattfindet gemäss der Gleichung:

$$2C_6H_5NH(CH_3) + CO\begin{cases}Cl\\OC_2H_5\end{cases}$$
$$= CO\begin{cases}N(CH_3)C_6H_5\\OC_2H_5\end{cases} + C_6H_5NH(CH_3)HCl.$$

Die ätherische Lösung des methylcarbanilsauren Aethylesters wird abfiltrirt und dann der Aether verdunstet. Das zurückbleibende Oel wird im Vacuum über Schwefelsäure längere Zeit getrocknet und der Destillation unterworfen. Bei 243—244° geht dasselbe dann grösstentheils unzersetzt über und war nach nochmaliger Destillation zur Analyse geeignet. So gereinigt bildet es ein hellgelbes, ein wenig nach Anis riechendes Oel, das in Alkali unlöslich und in concentrirter Salzsäure nur wenig löslich ist.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}NO_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	67.03	66.83	—	pCt.
H	7.26	7.42	—	»
N	7.82	—	8.24	»
O	17.88	—	—	»

Während Urethane beim Erhitzen mit Aminen gewöhnlich unter Alkoholen austritt, zusammengesetzte Harnstoffe ergeben, verhält sich das vorliegende Urethan gegen Amine sehr wenig angriffsfähig.

---

[1]) Journ. für prakt. Chem. [2], 21 (12).
[2]) Diese Berichte XII, 1354.
[3]) Diese Berichte V, 284.
[4]) Diese Berichte XV, 425.

Auch beim Erhitzen mit Anilin im Rohr auf ca. 200° konnte ich nicht zu dem erwarteten Methyldiphenylharnstoff gelangen. Weith constatirte eine ähnliche Unempfindlichkeit beim Diphenylurethan. — Bei Behandlung von tertiären Aminen sowie von Pyridin mit Senfölen konnte ich bisher auch bei Anwendung sehr hoher Temperaturen nicht zu festen Körpern gelangen; dagegen erhielt ich durch Carbanil leicht, gut krystallisirte, hochschmelzende, in Alkohol schwer lösliche Körper, über welche ich demnächst berichten werde. Ich vermuthe in den aus tertiären Aminen und Phenylisocyanat erhaltenen Reaktionsprodukten vierfach substituirte Harnstoffe und in den aus Pyridin und dessen Homologen durch Carbanil erlangten Körpern ringförmig constituirte Harnstoffe vor mir zu haben.

---

646. Willibald Gebhardt: Ueber die Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf Thioharnstoffe.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLXXVII.]

(Eingegangen am 23. December.)

Die bei meinen Versuchen über die secundären Amine [1]) erhaltenen, oft überraschenden Resultate der Verdrängung von Aminresten in den zusammengesetzten Thioharnstoffen durch andere, veranlassten mich, die Untersuchungen über die Einwirkung des Ammoniaks und der Amine auf Thioharnstoffe, über welche bisher nur wenige Beobachtungen vorliegen, noch etwas auszudehnen.

Weith [2]) bewies, dass beim Kochen von Aethylphenylthioharnstoff mit Anilin eine Umsetzung in Thiocarbanilid und Aethylamin stattfindet; und Clermont [3]) liess Ammoniak auf Monophenylthioharnstoff — der ja auch umgekehrt aus Rhodanammonium und Anilin entsteht [4]) — bei ca. 140° einwirken und constatirte eine Zersetzung in Rhodanammonium und Anilin.

Bei meinen erwähnten Untersuchungen hatte ich nun erstens gefunden, dass bei den trisubstituirten Thioharnstoffen durch Kochen

---

[1]) Siehe vorhergehende Mitth. und diese Berichte XVII, 2088.

[2]) Diese Berichte VIII, 1524.

[3]) Diese Berichte IX, 446.

[4]) Schiff, Ann. Chem. Pharm. 148, 338. Bei Anwendung eines Anilinüberschusses wäre Schiff auch zu dem Thiocarbanilid gelangt, wenn kein Alkoholzusatz stattgefunden hätte.

derselben mit primären Aminen oder durch kürzeres Einschliessen mit alkoholischem Ammoniak in erster Phase der Reaction der zweifach substituirte Amidflügel (also der Rest des secundären Amins) herausgerissen wird und an seine Stelle der Rest des primären Amins resp. die Amidgruppe NH_2 eintritt:

$$CS\begin{matrix}NHR\\NR_IR_{II}\end{matrix} + NH_2R_{III} = CS\begin{matrix}NHR\\NHR_{III}\end{matrix} + NHR_IR_{II}$$

$$\text{und } CS\begin{matrix}NHR\\NR_IR_{II}\end{matrix} + NH_3 = CS\begin{matrix}NHR\\NH_2\end{matrix} + NHR_IR_{II}.$$

Bei den entsprechenden Harnstoffen ist eine derartige Spaltung nur bei Anwendung von Druck zu erzielen: Triphenylharnstoff geht auch bei anhaltendem Kochen mit Anilin nicht in Carbanilid über und erst beim Einschliessen und Anwendung einer Temperatur von ca. 150° geht diese Umwandlung vor sich, wie Michler[1]) angiebt und ich bestätigen darf.

Aehnlich wie bei den trisubstituirten liegen die Verhältnisse bei den unsymmetrischen, disubstituirten Thioharnstoffen; wobei die monosubstituirten Thioharnstoffe zuerst gebildet werden:

$$CS\begin{matrix}NH_2\\NR_IR_{II}\end{matrix} + NH_2R_{III} = CS\begin{matrix}NH_2\\NHR_{III}\end{matrix} + R_IR_{II}NH.$$

Die so entstandenen gemischten und monosubstituirten Thioharnstoffe waren aber als solche nur in wenigen Fällen zu erhalten, (so z. B. der Phenyl-*p*-tolylthioharnstoff, welcher aus dem Phenylmethyl-*p*-tolylthioharnstoff durch Anilin entstand); gewöhnlich ging die Reaktion sofort weiter, indem

a) die gemischten disubstituirten Thioharnstoffe durch das überschüssige Amin direct so gespalten wurden, dass dessen Rest in den Thioharnstoff eintrat:

$$CS\begin{matrix}NHR\\NHR_I\end{matrix} + NH_2R = CS\begin{matrix}NHR\\NHR\end{matrix} + NH_2R_{III},$$

so spaltet sich Phenylmethylthioharnstoff durch Anilin — ebenso wie Weith (s. o.) beim Phenyläthylthioharnstoff gezeigt — in Thiocarbanilid und Methylamin; so Phenyl-*o*-tolylthioharnstoff durch Anilin in Thiocarbanilid und *o*-Toluidin; auch der soeben erwähnte Phenyl-*p*-tolylthioharnstoff, wenn auch etwas schwieriger, bei längerem Kochen mit Anilin in Diphenylthioharnstoff und *p*-Toluidin; ferner Phenyl-*o*-tolylthioharnstoff durch *o*-Toluidin in Di-*o*-tolylthioharnstoff und Anilin.

---

[1]) Diese Berichte IX, 398.

b) Die monosubstituirten Thioharnstoffe unter Ammoniakaustritt in disubstituirte übergehen: so Monophenylthioharnstoff durch Anilin schnell und glatt in Diphenylthioharnstoff und Ammoniak.

Es lag nun nahe, die substituirten Thioharnstoffe, in denen die beiden Substitute gleich sind, auf ihr Verhalten gegen Ammoniak und Amine zu untersuchen: Zu dem Zweck wurde Thiocarbanilid mit alkoholischem Ammoniak auf 100° kurze Zeit eingeschlossen; die Spaltung in Monophenylthioharnstoff und Anilin hatte sich vollzogen (eine weitere Anilinabspaltung tritt ja erst unter Rhodanammoniumbildung bei 140° ca. ein[1]). Genau so war die Zersetzung beim Einschluss von Di-β-Naphtylthioharnstoff (Schmp. 193°) mit alkoholischem Ammoniak auf 100°: Es resultirte β-Naphtylamin (Schmp. 112°) und der thiocarbanilidähnliche Mononaphtylthioharnstoff (180°)

$$CS{<}^{NHC_{10}H_7}_{NHC_{10}H_7} + NH_3 = CS{<}^{NHC_{10}H_7}_{NH_2} + C_{10}H_7NH_2.$$

Das Verhalten der Amine gegen derartig constituirte Thioharnstoffe wurde am Di-*o*-tolylthioharnstoff studirt: es tritt hier nicht wie bei der Einwirkung des Ammoniaks nur ein Aminrest aus, sondern beide substituirte Amidflügel werden herausgerissen, um an ihre Stelle zwei Reste des freien Amins zu lassen. So werden durch Kochen mit Anilin beide Tolylreste heraus genommen und zwei Anilinreste treten dafür ein:

$$CS{<}^{NHC_7H_7}_{NHC_7H_7} + 2C_6H_5NH_2 = CS{<}^{NHC_6H_5}_{NHC_6H_5} + 2C_7H_7NH_2.$$

Beim Kochen des entsprechenden Di-*p*-tolylthioharnstoffs habe ich die gleiche Zersetzung bis jetzt noch nicht erkennen können; das *p*-Toluidin scheint auch hier wie beim Phenyl-*p*-tolylthioharnstoff einen kräftigeren Widerstand zu bieten.

Einige andere hierher gehörige Versuche mögen noch erwähnt werden:

Dass sich der von Losanitsch[2]) zuerst dargestellte *m*-Mononitrophenylthioharnstoff durch Anilin in *m*-Nitranilin und Thiocarbanilid umsetzen würde, gemäss der Gleichung:

$$CS{<}^{NHC_6H_4NO_2}_{NHC_6H_5} + C_6H_5NH_2 = CS{<}^{NHC_6H_5}_{NHC_6H_5} + C_6H_4(NO_2)NH_2,$$

liess sich erwarten und wurde auch durch den Versuch schnell bestätigt.

Da es interessant war, die Einwirkung von Aminen auf die Thioharnstoffe, welche sich von den Diaminen ableiten, einmal zu ver-

[1]) Claus, diese Berichte IX, (694) erhielt aus Diphenylthioharnstoff durch alkoholisches Ammoniak bei 140—150° Rhodanammonium und Anilin.

[2]) Diese Beriche XIV, 2365.

folgen, so wurden der Toluylendithioharnstoff $C_7H_6 = (NHCSNH_2)_2$, (welcher aus Toluylendiamin (α-m) und Rhodanwasserstoffsäure entsteht) und der Toluylendiphenyldithioharnstoff,

$$C_7H_6 = (NH \cdots CSNHC_6H_5)_2,$$

(aus Toluylendiamin und Phenylsenföl) in die Untersuchung gezogen. Beide Thioharnstoffe sind zuerst von Lussy[1]) beschrieben und giebt er als Schmelzpunkt dieser Körper für den ersten 218°, für den zweiten 238° an. Steudemann[2]) erhielt dieselben als bei ca. 217° resp. 172° selben als bei ca. 217° resp. 172° schmelzende Körper. Ich gelangte im wesentlichen zu denselben Resultaten: den ersteren erhielt ich als einen bei ca. 216°, den Toluylendiphenyldithioharnstoff als einen bei 173° (ein anderes Produkt schmolz bei 167°) schmelzenden Körper[3]). Beide Thioharnstoffe zersetzen sich mit Anilin gekocht in ähnlicher Weise, indem Toluylendiamin und Thiocarbanilid (bei ersterem noch Ammoniak) entsteht: Die Zersetzungen können demgemäss durch die Gleichungen veranschaulicht werden:

$$\text{a)}\ C_7H_6 <^{NH \cdots CS \cdots NH_2}_{NH \cdots CS \cdots NH_2} + 2C_6H_5NH_2 = C_7H_6 <^{NH_2}_{NH_2} + 2CS <^{NH_2}_{NHC_6H_5},$$

wobei der entstandene Monophenylthioharnstoff durch weitere Einwirkung von Anilin in Thiocarbanilid und Ammoniak gespalten wird;

$$\text{b)}\ C_7H_6 <^{NH \cdots CS \cdots NH \cdots C_6H_5}_{NH \cdots CS \cdots NH \cdots C_6H_5} + 2C_6H_5NH_2 = C_7H_6 <^{NH_2}_{NH_2} + 2CS <^{NHC_6H_5}_{NHC_6H_5}.$$

Durch weitere Untersuchungen auf diesem Gebiete hoffe ich zu einer gewissen Gesetzmässigkeit der Umsetzungsverhältnisse zu gelangen, welche bei Einwirkung von Ammoniak und der substituirten Ammoniake auf Thioharnstoff und die substituirten Thioharnstoffe eintreten.

---

[1]) Diese Berichte VII, 1265 und VIII, 670.

[2]) Inaugural-Dissertation, Berlin 1884.

[3]) Toluylensenföl $C_7H_6 <^{NCS}_{NCS}$, das Lussy aus diesen beiden Thioharnstoffen durch Einwirkung von concentrirter Salzsäure als braunes, zähflüssiges Oel erhalten haben will, konnte ich, ebenso wie Steudemann, auf diesem Wege nicht erlangen. Letzterer gewann die interessante Verbindung in leider schlechter Ausbeute durch Anwendung von concentrirter Phosphorsäure als einen bei 60° schmelzenden, weissen, krystallisirten Körper und ich konnte ein durch Behandlung von Toluylendiphenyldithioharnstoff mit Essigsäureanhydrid in geringer Menge erhaltenes Produkt mit demselben identificiren.

General-Versammlung vom 19. December 1884.

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

Der Vorsitzende eröffnet die Sitzung mit der Mittheilung eines Briefes des Präsidenten der Gesellschaft, Hrn. Prof. Erlenmeyer in Frankfurt a./M. Hr. Erlenmeyer giebt dem lebhaften Bedauern Ausdruck, dass er aus gesundheitlichen Rücksichten auf das Vergnügen verzichten müsse, am heutigen Abend, wie er gehofft habe, im Kreise der Gesellschaft zu erscheinen, um sich persönlich ihren Geschäften zu widmen. Er spricht in warmen Worten ihren Beamten seinen Dank und schliesst mit herzlichen Wünschen für die gedeihliche Weiterentwicklung der Gesellschaft.

Zur Personalstatistik der Gesellschaft übergehend, bemerkt der Vorsitzende, dass auch im abgelaufenen Jahre wieder ein Zuwachs an Mitgliedern zu verzeichnen sei, indessen erreiche derselbe den Zuwachs im vorhergehenden Jahre nicht ganz. Die Zunahme der Gesellschaft habe sich im Jahre 1883 auf 210 belaufen, während dieselbe in dem letzten Jahre auf 164 gefallen sei, wie dies aus folgender, die letzten drei Jahre umfassenden Zusammenstellung erhelle.

	20. December 1882	20. December 1883	19. December 1884
Ehrenmitglieder	16	16	13
Ordentliche Mitglieder	2248	2357	2566
Ausserordentliche Mitglieder . .	263	364	322
	2527	2737	2901

Der Vorsitzende beklagt, dass die Todtenliste der Gesellschaft in diesem Jahre eine ungewöhnlich umfangreiche sei. Das Secretariat

habe von dem Dahinscheiden folgender Mitglieder Kenntniss erhalten:

H. von Baur, Berlin.
J. Brautlecht, Wendeburg.
R. Brix, Ungar. Brod.
A. von Brüning, Frankfurt a./M.
O. Burg, Berlin.
E. Carstanjen, Leipzig.
J. H. Crossley, Widnes.
K. Diehl, Offenbach.
E. Dietrich, Helfenberg.
J. B. Dumas, Paris.
K. Gehrke, Goslar.
E. Hallock, New-York.
Frank Hatton, London.
Julius Hauff, Nürnberg.
Arthur Henninger, Paris.
H. Hübner, Göttingen.
Iwan Hynén, Bonn.
A. W. Kahlbaum, Berlin.
M. Kretschy, Wien.
L. Lichtenstein, Bernburg.
W. Lucke, Mühlheim a./Rhein.
R. S. Paykull, Stockholm.
R. Schultz, Baden-Baden.
Quintino Sella, Rom.
Angus R. Smith, Manchester.
G. Telle, Leipzig.
J. J. v. Valkenburg, Amsterdam.
Gustav Vollmar, Biedenkopf.
A. Wurtz, Paris.

Er dürfe nicht unterlassen, daran zu erinnern, dass dieses traurige Verzeichniss die Namen von nicht weniger als drei hochgeschätzten Ehrenmitgliedern der Gesellschaft enthalte, die Namen nämlich von

Jean Baptiste Dumas,
Quintino Sella,
Adolph Wurtz.

Erwähnen wolle er ferner, dass einer der Dahingeschiedenen Mitglied des Vorstandes gewesen sei. In

Hans Hübner,

welcher viel zu frühe der Wissenschaft und seinen Schülern entrissen worden sei, habe die Gesellschaft einen warmen Freund und eifrigen Förderer, der Vorstand einen liebenswürdigen Genossen und thätigen Mitarbeiter verloren.

Aber nicht nur unter den Angehörigen der Gesellschaft habe der Tod im verflossenen Jahre eine beklagenswerthe Ernte gehalten. Der schwere Verlust, den die chemische Wissenschaft in unserem Vaterlande, noch in den letzten Wochen erst, durch den Tod Hermann Kolbe's erlitten habe, sei noch schmerzlich in Aller Erinnerung; in Frankreich beklage man den Tod J. A. Barral's, bekannt durch geschätzte Arbeiten auf dem Gebiete der agronomischen und technischen Chemie, und Paul Thenard's, des Entdeckers der Phosphorbasen; in England seien Henry Watts, Verfasser des grossen Handwörterbuchs der Chemie und langjähriger Herausgeber des Journals der

englischen Schwestergesellschaft, und August Völcker, der um die Landwirthschaft hoch verdiente Chemiker der *Agricultural Society* in London, aus dem Leben geschieden.

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

Die wissenschaftlichen Arbeiten der Gesellschaft anlangend, giebt der Vorsitzende folgende, die letzten drei Jahre umfassende Zusammenstellung:

	1882	1883	1884
Originalmittheilungen . . .	558	535	646

Referate	1882	1883	1884
Allgemeine, physikalische und anorganische Chemie	308	330	320
Organische Chemie	346	499	408
Physiologische Chemie	154	143	155
Analytische Chemie	278	204	147
	1086	1176	1030

	1882	1883	1884
Seitenzahl der Jahrgänge . .	3126	3101	3065*)

Die Publications-Commission, bemerkt der Vorsitzende, sei im Laufe des Jahres vielfach in Anspruch genommen gewesen.

Derselben seien von der Redaction nicht weniger als 65 Abhandlungen zur Begutachtung vorgelegt worden.

Von diesen habe sie 20 als zur Aufnahme in die Berichte nicht geeignet erachtet. 18 Abhandlungen seien den Autoren zur Kürzung bez. Aenderung wieder zugestellt worden. 11 Autoren hätten die gewünschte Aenderung ausgeführt, so dass der Aufnahme ihrer Abhandlungen in die Berichte kein Hinderniss mehr im Wege gestanden habe. 27 von der Redaction beanstandete Abhandlungen seien von der Publications-Commission ohne Weiteres zugelassen worden.

Der Vorsitzende macht ferner Mittheilung über den Stand der Vorbereitungen für das Liebig-Denkmal zu Giessen. In der letzten Generalversammlung habe er bereits darauf aufmerksam gemacht, dass die überaus günstige finanzielle Lage, in welcher die Executiv-Com-

*) In dieser Zahl ist die Seitenzahl des Referatentheiles der Berichte, mit welchem auch Nekrologe und Jahresregister abgedruckt werden, nicht inbegriffen.

mission nach Abwickelung ihrer geschäftlichen Verhältnisse in München geblieben sei, in Giessen den Wunsch rege gemacht habe, man wolle von einer Broncereproduction der Wagmüller'schen Statue Abstand nehmen und in Giessen ein selbstständiges Denkmal errichten, welches Liebig in dem Alter seiner dortigen Wirksamkeit zur Anschauung bringe. Bezüglich dieses Wunsches, welchen das Giessener Local-Comité der Executiv-Commission schriftlich unterbreitet habe, seien seitdem Beschlüsse gefasst worden, welche er der Gesellschaft kurz mitzutheilen habe. Bei der Frage, ob man an dem alten Plane festhalten oder sich dem Wunsche des Giessener Local-Comités anschliessen wolle, habe sich die Executiv-Commission mit einer grossen Majorität für die Errichtung eines selbstständigen Denkmals in Giessen ausgesprochen. Bei der weiteren Frage, ob man für das Denkmal eine neue Concurrenz eröffnen, oder einen einzigen, durch anerkannte Schöpfungen bereits bewährten Künstler mit der Herstellung eines Modelles betrauen solle, habe sich die Commission fast einstimmig für den letzteren Modus entschieden. Als endlich die Personalfrage zur Erörterung gekommen sei, habe sich die Mehrheit der Stimmen auf Prof. F. Schaper, den Schöpfer des herrlichen Göthe-Denkmals im Thiergarten, geeinigt. Er sei glücklich, hinzufügen zu können, dass Prof. Schaper den Auftrag angenommen habe, und dass schon am 28. Februar l. J. eine Vereinbarung zwischen dem Künstler und der Executiv-Commission zu Stande gekommen sei. Im Sinne dieser Vereinbarung werde von Prof. Schaper eine Skizze geliefert werden, welche die Executiv-Commission einer *ad hoc* zu berufenden Jury unterbreiten werde. Wenn die Skizze im Allgemeinen den Beifall der Jury finde, so werde die Executiv-Commission behufs Ausführung des Denkmals in eine besondere Verhandlung mit dem Künstler einzutreten haben.

Noch wolle er bemerken, dass Prof. Schaper inzwischen Giessen besucht habe, um den für das Denkmal bestimmten Platz kennen zu lernen; es sei alle Aussicht vorhanden, dass die Skizze im Laufe des Winters zur Vollendung gelangen werde.

Hinsichtlich der im Augenblicke für das Denkmal vorhandenen Mittel, werde die Versammlung mit Genugthuung erfahren, dass die von dem Bankhause Robert Warschauer & Co. verwaltete Summe theils durch Zinserträgniss, theils durch einige liberale Beiträge im Laufe des Jahres von 72000 ℳ auf 78000 ℳ gewachsen sei, so dass, mit dem in den Händen des Schatzmeisters des Giessener Local-Comités, des Hrn. Buchhändler J. Ricker in Giessen, befindlichen Betrage von 8000 ℳ, die Summe von 86000 ℳ für das Denkmal zur Verfügung stehe.

Noch, fährt der Vorsitzende fort, habe er kurz über den gegenwärtigen Betrag der Fonds für das Wöhler-Denkmal in Göttingen zu

berichten. In der letztjährigen Generalversammlung seien 7 206.28 ℳ für das Denkmal vorhanden gewesen; diese Summe habe sich im Laufe des Jahres 1883 um die Summe von 2 087.88 ℳ vermehrt. Hiervon seien 1907.88 ℳ neue Beiträge, über welche theilweise bereits in den Listen IV und V quittirt sei, theilweise in einer demnächst zu veröffentlichenden Liste VI quittirt werden würde; 186 ℳ seien das Zinserträgniss der von dem Schatzmeister Hrn. J. F. Holtz in Staatspapieren angelegten Fonds. Die chemische Gesellschaft verfüge also im Augenblicke über eine Summe von 7 206.28 + 2 087.88 ℳ = 9 294.16 ℳ für das Denkmal in Göttingen. Diese Summe sei indessen für ein Wöhler-Denkmal, wie es die chemische Gesellschaft in Aussicht genommen habe, noch lange nicht ausreichend, und er richte deshalb an alle Fachgenossen die dringende Bitte, diese Angelegenheit nicht aus dem Auge zu verlieren. Noch wolle er nicht unterlassen, dem Universitäts-Secretär Hrn. Dr. Pauer, Schatzmeister des Göttinger Comité's, sowie unserm eigenen Schatzmeister, Hrn. J. F. Holtz, im Namen der Gesellschaft für die Hingebung, welche sie dieser Denkmal-Angelegenheit gewidmet hätten, bestens zu danken.

Die Versammlung beschliesst, einem von Hrn. A. Pinner gestellten und von den HHrn. J. F. Holtz und C. A. Martius unterstützten Antrage entsprechend, einstimmig, der nächstjährigen General-Versammlung den folgenden Antrag auf Abänderung der Statuten zur Beschlussfassung zu unterbreiten, nämlich: § 6 der Statuten statt der bisherigen die folgende Fassung zu geben:

»§ 6. Jedes ordentliche oder ausserordentliche Mitglied zahlt einen jährlichen Beitrag von 20 ℳ. Ausserdem zahlt jedes in Berlin wohnende Mitglied zur Bestreitung der Kosten für das Sitzungslocal u. s. f. und jedes ausserhalb des deutsch-österreichischen Postverbandes wohnende Mitglied wegen der höheren Portogebühren einen jährlichen Beitrag von 5 ℳ.«

Die Versammlung widmet sich nunmehr den geschäftlichen Aufgaben des Abends.

Zu Scrutatoren werden die HHrn. J. Biedermann, F. v. Dechend, P. Ehestädt und B. Genz ernannt.

Der Schriftführer constatirt durch die Präsenzliste die Anwesenheit von 49 ordentlichen Mitgliedern der Gesellschaft.

Für die Wahl des Hrn. W. H. Perkin F. R. S. in Harrow zum Ehrenmitgliede sind 21 und für die Wahl auswärtiger Vorstandsmitglieder 36 gültige Stimmzettel von nicht in Berlin wohnenden ordentlichen Mitgliedern rechtzeitig bei dem Secretariat eingegangen.

Hr. W. H. Perkin F. R. S. wird mit 66 von 70 abgegebenen Stimmen zum Ehrenmitgliede der Deutschen chemischen Gesellschaft erwählt.

Die in sechs Gängen vorgenommene Wahl des Vorstandes für das Jahr 1885 liefert das nachstehende Ergebniss:

Vorstand für 1885.

Präsident:
A. W. Hofmann.

Vice-Präsidenten:
H. v. Fehling. H. Landolt.
L. v. Pebal. C. Liebermann.

Schriftführer:
F. Tiemann. A. Pinner.

Stellvertretende Schriftführer:
Eug. Sell. W. Will.

Schatzmeister:
J. F. Holtz.

Bibliothekar:
S. Gabriel.

Ausschuss-Mitglieder:

Einheimische:	Auswärtige:
G. Krämer.	H. v. Pechmann.
A. Bannow.	A. Michaelis.
A. Geyger.	C. König.
H. Wichelhaus.	P. W. Hofmann.
C. A. Martius.	C. Hell.
C. Scheibler.	H. Grüneberg.
E. Salkowski.	A. Horstmann.
H. Römer.	A. R. Hantzsch.

Zu Revisoren des von dem Hrn. Schatzmeister erstatteten, im Folgenden abgedruckten, finanziellen Jahresberichtes sind schon vorher die HHrn. M. Dennstedt, K. Keferstein und L. Schaeffer ernannt worden. Nach vorgenommener Prüfung der Bücher berichtet Hr. K. Keferstein Namens der Revisions-Commission, dass dieselbe den vorgelegten Bericht richtig befunden und dem Schatzmeister Decharge ertheilt habe.

Auf Antrag des Hrn. B. Genz erhebt sich die Versammlung, um dem Präsidium und in Sonderheit dem Präsidenten Hrn. E. Erlenmeyer den Dank der Gesellschaft darzubringen.

Schluss der General-Versammlung gegen 10 Uhr.

Der Vorsitzende: A. W. Hofmann.

Der Schriftführer: Ferd. Tiemann.

Jahres-

der Kasse der „Deutschen

			ℳ	₰	ℳ	₰
Cassabestand am 21. December 1883			.	.	181	40
Einnahmen.						
Lebenslängliche Beiträge:						
No. 84. H. J. Barnes	ℳ	300.00				
Jährliche Beiträge pro 1884: vom 21. December 1883 bis zum 18. December 1884	-	52,720.00				
Jährliche Beiträge von Instituten: vom 21. December 1883 bis zum 18. December 1884	-	150.00				
Jährliche Beiträge pro 1883: im Laufe dieses Jahres eingegangen . .	-	345.00	53,515	00		
Zinsen pro 1884 auf das Gesellschafts-Vermögen			3,067	50		
Diverse:						
verkaufte Generalregister	ℳ	200.00				
verkaufte einzelne Hefte	-	34.50				
zurückvergütete Uebersetzungskosten	-	69.00				
Coursgewinn auf fremde Valuten .	-	14.80	318	30		
Einnahme durch die Buchhandlung:						
Ueberschuss bei d. Schlussabrechnung			406	60		
Gesammt-Einnahme			.	.	57,307	40
Ferner wurden der Kasse zugeführt durch Verkauf von:						
ℳ 3,000 5% Schles. Eisenb.-Prioritäten . . .						
- 3,000 3½% Berg.-Märk. Eisenb.-Prioritäten .						
- 3,000 Berliner 4½% Pfandbriefe			.	.	23,412	55
- 13,800 Berliner 4% Pfandbriefe						
Summa . .			.	.	80,901	35

Vermögens-Aufstellung am 19. December 1884.

	ℳ	₰	ℳ	₰
Baare Kasse: Bestand laut Abschluss	.	.	5	10
Werthpapiere (Börsencours vom 16. December 1884):				
ℳ 67,200 Berliner 4% Pfandbriefe . . à 101.50	.	.	68,208	00
Summa . .	.	.	68,213	10

Berlin, den 19. December 1884.

Der Schatzmeister:
J. F. Holtz.

Abschluss
Chemischen Gesellschaft" pro 1884.

			ℳ	₰	ℳ	₰
Ausgaben.						
Auszahlung an die Buchhandlung für Drucklegung der Berichte	ℳ 27,625.00					
Porti-Auslagen der Buchhandlung auf versandte Berichte	- 11,002.40		38.627	40		
Honorare:						
für den Gehülfen der Redaction . .	- 2,250.00					
für Ordnen der Referate	- 2,000.00					
für Patentberichte pro 1884	- 340.00					
für gelieferte Referate	- 1,885.80					
für das Register pro 1882	- 1,125.00		7,600	80		
Diverse:						
für die Bibliothek	- 1,650.20					
für die Redaction	- 2,984.40					
für die Casse	- 1,325.20					
für das Secretariat	- 805.00					
für Photographieen	- 362.50		7,127	30		
Gesammt-Ausgabe			.	.	53,355	50
Ferner wurden der Kasse entzogen durch Ankauf von:						
ℳ 27,000 Berliner 4% Pfandbriefe			.	.	27,540	75
Cassenbestand am 19. December 1884			.	.	5	10
		Summa . .	.	.	80,901	35

Für die Richtigkeit:

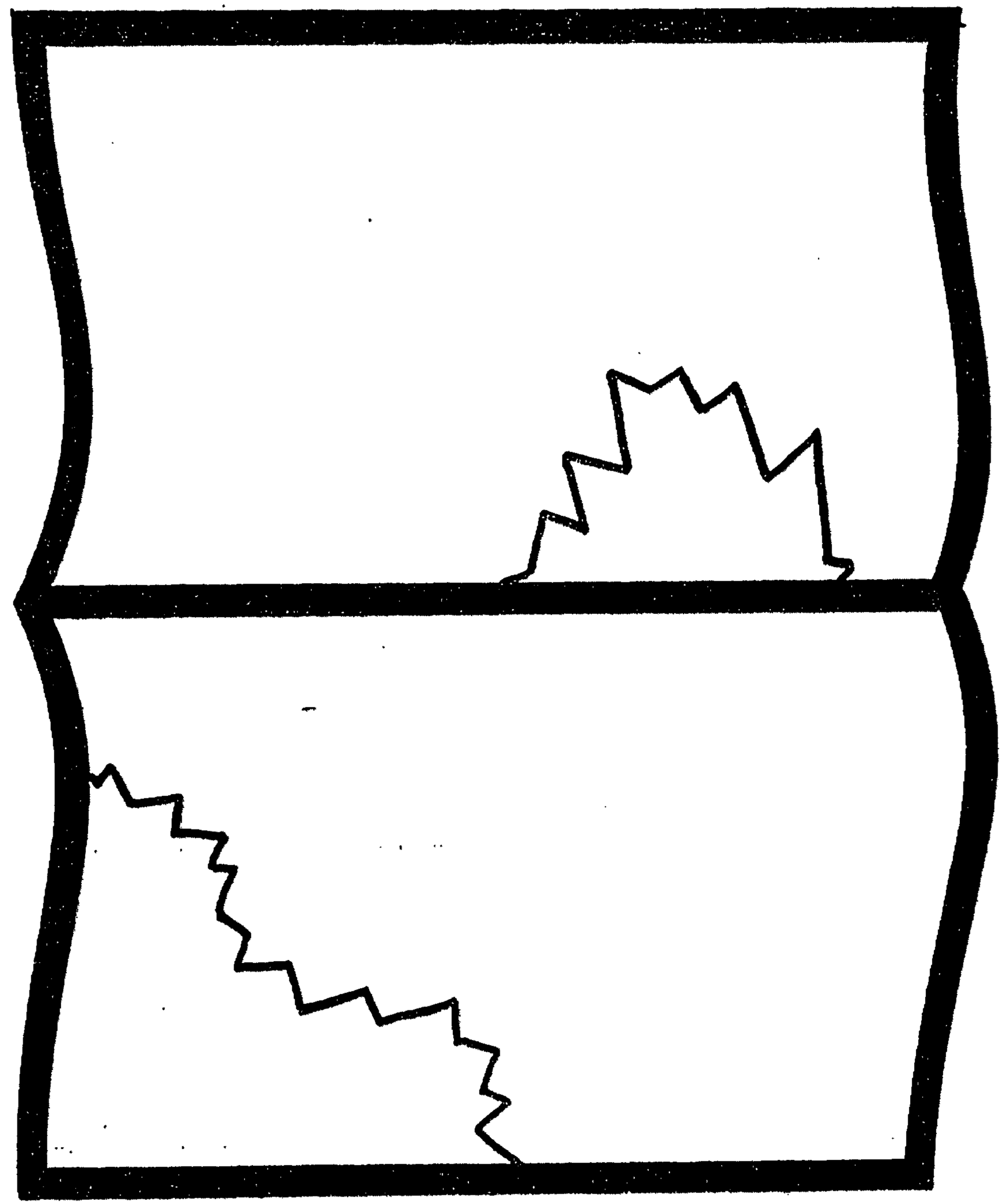
Berlin, den 19. December 1884.

Karl Keferstein. **L. Schaeffer.** **M. Dennstedt.**

Die nachstehend verzeichneten ausserordentlichen Mitglieder sind nach § 4 der Statuten am 1. December 1884 in die Reihe der ordentlichen Mitglieder übergetreten.

Abich, Ad., Apotheker, Göttingen.
Ackermann, Edwin, Kosegg.
Adt, Gustav, München.
Alt, Gustav, München.
André, M., rue d'Assas, Paris.
Anesorg, A., Freiburg i./Br.
Antrick, O., Univers. Labor. Erlangen.
Arth, G., rue de Rigny 7, Nancy.
Aschau, Ossian, Abo (Finnland).
Auer, Henrik, Budapest.
Back, Arnold, École de Chimie, Mühlhausen i./E.
Baerlocher, Julius, Sternackerstr. 7, St. Gallen.
Balbiano, Prof. Luigi, Messina.
Bancroft, Clarence, Manchester.
Bauer, Oscar, Höxte bei Dortmund.
Baumann, Theobald, rue de Belford 45, Dornach.
Bavier, Malans, Canton Graubründen.
Bayer, Káro, Ofnergasse 502, Gran in Ungarn.
Bellenot, Gustav, Arcisstr. 1, München.
Benekiser, Th., Mittlerestr. 37, Basel.
Benson, William, Dachauerstr. 11, München.
Berberich, Th., Säckingen (Baden).
Bernhart, Carl, Arcisstr. 1, München.
Bernstein, M., Polytechn., Dresden.
Bertschinger, Alfred, Zürich.
Beyer, Carl, Liebigstr. 29, Leipzig.
Bierer, Joseph, St. Fons bei Lyon.
Bindewald, C., Chem. Inst., Marburg.
Birnbaum, Joseph, Lodz.
Bizzaro, Prof. Didio, Bern.
Borgmann, O., Artilleriestr. 3b III, Berlin.
Bostock, G. H., 9 Great John Street, Manchester.
Böttcher, Willy, Pionierstr. 11c, Berlin.
Brandt, J. W., Kaiserstr. 105, Freiburg i./Br.
Broadbent, John J., Manchester.
Brömme, Dr. Ed., Frankfurterstr. 13, Wiesbaden.
Buchstab, Mich., Jalta in Russland (Krim).
Burchert, H., Univers. Labor., Freiburg i./Br.
Burckhardt, Rud., Polytechn., Zürich.
Burkard, Ernst, Polytechn., Dresden.

Chemnitz, H. M. Peoria, Ill., U. S. A.
Chrennikoff, Sergei, Moskau.
Claes, Paul, Boulevard de Tirlemont 79, Louvain.
Claudon, Ed., 6 Boulevard d'Enfer, Paris.
Claus, Rich., Höchst a./M.
Cohen, Jul., Beech House, Pendleton, Manchester.
Collie, Normann, Clifton, Bristol, 4 Windsor Terrace.
Comey, A. M., Heidelberg.
Comstock, William J., Arcisstr. 1, München.
Crow, Dr. J. K., London.
Culp, Dr. Saly, Dellbrück bei Mülheim a./Rh.
Dafert, Dr. Franz W., Bonn a./Rh.
Daimler, Carl, Chem. Inst., Strassburg.
Dändliker, Gottl., Küsnach bei Zürich.
Dawidowa, Fräul. Olga, St. Petersburg.
Day, Professor X. W., Annapolis, Md.
Demarchi, Art., Milano.
Dérivaux, M., Wesserling i./Elsass.
Diebold, Victor, 50 Illzachergasse, Mülhausen i./E.
Dietsch, Benjamin, Mülhausen i./E.
Dittmar, Dr. M., Hinter Tragheim 19, Königsberg i./Pr.
Dixon, Alfred, Huddersfield, England.
Drehschmidt, H., Müllerstr. 184a, Berlin.
Dreyfuss, Dr. C., Clayton near Manchester.
Durand, Prof. Emile, Jumet (Belgien).
Eckhardt, Franz, Rambergstr. 1, München.
Edler, Robert, Werderstr. 18, Karlsruhe.
Emden, Rob., Domplatz 3, Strassburg i./E.
Endler, Aug., Hilden bei Düsseldorf.
Engelhardt, Ernst, Weissenburg a./Sand.
Engelmann, Franz, Leipzig.
Ennes, C., Alter Kornmarkt 16, Strassburg i./E.
Epstein, Wilh., Leipzig.
Erdmann, Dr. Hugo, Halle a./S.
Ernst, Alfred, École de Chimie, Genève.
Estacio, E., Campo pequena 17, Lissabon.
Eynern, F. von, Feggasse 2, Strassburg.
Feist, Franz, Züricherstr. 9, Strassburg. i./E.
Feist, Paul, Mainz a./Rh.
Flachat, Léon, Mülhausen i./E.
Flammant, Aug., 77 rue de Maubeuge, Paris,
Fleitmann, Th., Iserlohn.
Flessa, Rud., Zürich.
Franksen, Aug., Silberschild, Zürich.



Freund, Martin, Berlin.
Fridolsheim, Ad., Strassburg i./E.
Fues, E., Sophienstr. 18, Berlin.
Gallinek, A., Tauentzienstr. 86, Breslau.
Gastiger, Victor, Dornach.
Gattermann, L., Göttingen.
Geiger, Karl, Apotheker, Baja.
Geigy, Rud., Bahnhofstr. 3, Basel.
Geissmann, C., Dornach.
Geitel, A., Gouda in Holland.
Geith, R., Annawerk bei Oelslau.
Genzken, Ulrich, tech. Hochsch., Aachen.
Gerdeissen, Ferd., tech. Hochsch., München.
Giglioli, Prof. Italo, Portici.
Göhring, Dr. C. F., Biedesheim (Baiern).
Goering, Dr. Th., Hamburg.
Goldschmidt, Emil, Dorotheenstr. 71, Berlin.
Gonsiorowski, Kas., Villenquartier Euge, Zürich.
Gotendorf, A., Freiburg i./Br.
Grewingk, Ed., Mülhausen i./W.
Griesinger, Carl, Erlangen.
Grodnitzky, Boris, Karlsruhe.
Grosner, Carl, Robertgasse 2, Wien.
Grothmann, Dr. Rud., Ludwigshafen a./Rh.
Gruny, F. H., École de Chimie, Genève.
Gumpert, Franz, Leipzig.
Haarmann, Rud., Georgenstr. 35, Berlin.
Haas, Alb., École de Chimie, Mülhausen i./E.
Hagen, D. von, Chem. Inst., Marburg.
Halberstadt, Dr. Wilh., tech. Hochsch., Aachen.
Haller, Steph., Möckernstr. 65, Berlin.
Hamel, Max, Polytech., Dresden.
Hanofsky, Karl, Brünn in Mähren.
Hassenkamp, Ernst, Apotheker, Karlsruhe.
Hauff, Leopold, Entengasse 5, Nürnberg.
Haupt, G., Leipzig.
Heer, Jacques, Oberstrass Mühlehalde, Zürich.
Hefelmann, R., Georgenstr. 35, Berlin.
Hegel, Sigm., Loschgestr. 15, Erlangen.
Held, C. R., Sophienstr. 13, Heidelberg.
Henseling, Dr. C., Nakel bei Bromberg.
Henzold, O., Unterstr., Eisenach.
Herrick, W., Moskau.
Hertkorn, Seilergraben 69, Zürich.

Herzfeld, Dr. Alex., Frobenstr. 35, Berlin.
Hesekiel, Ad., Düsternbrok 38, Kiel.
Hesse, Aug., Vers.-St. Marburg.
Hieber, Fr., Freiburg i./Br.
Hinsberg, Dr. O., Semmelstr. 36, Würzburg.
Hoffmann, Rich., Neues Univers. Lab., Kiel.
Howitz, Dr. J. H., Hummelstein bei Nürnberg.
Huber, Hans, Prof. Bielitz.
Jacobi, Otto, Mittelst. 9/10, Berlin.
Jacobi, Rich., Polytechn. Dresden.
Jesurun, J. A., Eichhorngasse 5, Würzburg.
Jones, Ed., Univers.-Labor., Würzburg.
Jorissen, Dr. A., Lüttich.
Jowanowitsch, Karlstr. 42, Berlin.
Jung, Otto, Georgenstr. 35, Berlin.
Kasinski, Dr. Faustin, St. Petersburg.
Kauder. Ernst, Braunschweig.
Kauffmann, Dr. Georg, Tannhausen bei Wüstegiersdorf.
Kayser, Erwin, Buchstr. 1, Göttingen.
Kees, Alfred, Philippstr. 5, Berlin.
Keiser, E. H., Baltimore, Md., U. S. A.
Keller, Paul, Univers.-Labor., Leipzig.
Kemp, W. J., J. C. A., A. D. C., Surrey.
Kerez, Konrad, Villa Fröhner, Tübingen.
Kertesz, A., Mannheim.
Kissel, J., Univers.-Labor., Kiew.
Klar, Theobald, Hauptstr. 31, Heidelberg.
Kleemann, Will., Zähringerstr. 20, Karlsruhe.
Klotz, Carl, Univers.-Labor., Tübingen.
Knöfler, O., Actienzuckerraffinerie, Dessau.
Knorre, Dr. G. von, techn. Hochschule, Berlin.
Kobek, Hans, Kalkscheunenstr. 3, Berlin.
Kohn, Otto, St. Leonhardsgasse 19, Zürich.
König, C., Grosse Renngasse 3, Strassburg i./E.
König, Max, Aarau in der Schweiz.
König, Wilhelm, Unterstr. 87, Eisenach.
Korn, Otto, Invalidenstr. 118, Berlin.
Kornauth, Carl, Arcisstr. 1, München.
Körner, Moritz, Univers.-Labor., Leipzig.
Kornfeld, Friedr., Langegasse, Prag.
Kramer, Dr. R., Sandplatz 5, Strassburg.
Kramer, Th., Univers.-Labor., Freiburg i./B.
Krusemarck, Dr. Paul, Griesheim bei Frankfurt a./M.
Krylysch, Simon, Kiew.

Lachowicz, Dr. Bronislas, Lemberg.
Lampert, Friedr., Doberauerstr. 11, Rostock.
Landolt, Louis, Hottingen, Plattenstr. 13, Zürich.
Lang, A., Chaussée de Mons 51, Brüssel.
Langguth, Friedr., Univers.-Labor., Strassburg i./E.
Lantiez, A., 138 rue Lafayette, Paris.
Laun, W., Chem. Inst., Kiel.
Lendecke, Vict., École de Chimie, Mülheim i./E.
Lersner, Aug. v., Polytechn., Dresden.
Levi, Louis E., techn. Hochsch., Charlottenburg.
Liebmann, L., Züricherstr. 8, Strassburg i./E.
Lippe, Dr. H. v. d., 4 Damm, Danzig.
Loo, Henry van, Arcisstr. 1, München.
Lovén, Dr. J. M., Elisenstr. 17, Leipzig.
Luckenbach, Dr. G. W., Wilhelmstr. 125, Berlin.
Lund, J., Boston, Mass., U. S. A.
Lwoff, J., Remeslennajastr. 42, Odessa.
Maassen, Alb., Bonn-Poppelsdorf.
Mahla, Dr. F., 2441 Indiana Avenue, Chicago.
Mandelin, K. F., Pharm. Inst., Dorpat.
Marburg, R., Univers.-Labor., Strassburg i./E.
Martini, Cl., Chemieschule, Augsburg.
Masin, J., Polytechn., Prag.
Meyer, H., Stadelhoferstr. 21, Zürich.
Meyer, Peter Clemens, Auguststr. 11, Poppelsdorf.
Mieg, E., Rüdesheimergasse 8, Mülhausen i./E.
Miller, O., Bieberist bei Solothurn.
Momm, Th., Forest bei Brüssel.
Monari, Dr. A., Via Po 18, Turin.
Monselise, Guilio, Prof., Mantova.
Moses, W. E., Knocville, Tenn., U. S. A.
Mossig, Th., École de Chimie, Mülhausen i./E.
Mottet, F., 17 Cours Gambetta, Lyon.
Motz, Carl, Schulstr. 1, Cassel.
Mühlhäusser, Dr. Otto, Argenteuil bei Paris.
Müller, Wilh., Münden (Hannover).
Nemirowsky, J., Polytechn., Dresden.
Neumann, G., Residenzstr., Dresden-Blasewitz.
Neumann, Dr. G., Polytechn., Charlottenburg.
Newton, Will., South Kensington Museum, London.
Nicholson, Prof. H. H., Lincoln, Nev., U. S. A.
Niemeyer, M., Afeller 4, Marburg.
Noah, E., Heuplatz 4, Strassburg i./E.
Odernheimer, E., Adelheidstr. 15, Wiesbaden.

Orloff, Peter, Univers.-Labor., Moskau.
Pahl, Ad., Univers.-Labor., Zürich.
Pallos, Fr., techn. Hochsch., Graz.
Palmer, G. M., Cambridge, Mass., U. S. A.
Panavtovic, V., Gr. Becskerek (Ungarn).
Pathe, Karl, Röderstr. 9, Freiburg i./Br.
Paul, L. Gordon, Dr., New-York, U. S. A.
Pawlinow, Alex., Nowro-Alexandria bei Warschau.
Pearson, J. S., College Hill, Massachusetts, U. S. A.
Pecher, Friedr., Univers.-Labor., Würzburg.
Peter, Alfr., Lexington, Ky., U. S. A.
Pfaff, Dr. F., Chemieschule, Genève.
Pfeiffer, Dr. Th., Versuchsstat., Göttingen.
Pick, B., École de Chimie, Mülhausen i./E.
Pickel, Dr. J. M., Williamst. Sc. 6a, U. S. A.
Pik, Alex., École de Chimie, Mülhausen i./E.
Pohlmann, H., 101 Wall Street, New.-York.
Pollak, S., Polytechn., Dresden.
Ponder, Dr. A. C., 54 Holborn Viaduct, London.
Prater, Max, Polytechn., Dresden.
Preu, Otto, Wolframstr. 1, Stuttgart.
Priebs, Dr. B., Halle a. d. Saale.
Procházka, John, École de Chimie, Mülhausen i./E.
Prost, Dr. Eug., Rue Journel 17, Lüttich.
Rach, C., Schweinfurterstr. 1, Würzburg.
Radinski, F., Gewerbeakademie, Krakau.
Rasch, H., Univers.-Labor., Strassburg i./E.
Raschig, F., Kl. Kirchgasse 2, Berlin.
Rasinski, Dr. F., Gewerbeakademie, Krakau.
Rée, A., École de Chimie, Genf.
Reese, A., Ingolstadt.
Reissert, Dr. A., Prinzenstr. 2, Königsberg i./Pr.
Rempel, Dr. R., Spritfabrik, Klausenburg (Ungarn).
Richardson, A., Devonshire (England).
Richter, Dr. M. M., Spindlersfeld bei Cöpenick.
Rideal, S., London.
Riess, Carl, Univers.-Labor., Leipzig.
Riggs, Rob. B., Beloit, Wisconsin, U. S. A.
Rindell, Dr. A., Mustiala i./Schweden.
Rischowski, Felix, Neue Schönhauserstr. 16, Berlin C.
Riso, J., Phys. Univers.-Labor., Leipzig.
Roehmann, Dr. F., Breslau.
Roese, Dr. B., Chem. Labor., Chur (Graubünden).
Romig, E., Marienstr. 6, Bonn.

Sachse, Dr. U., Königgrätzerstr. 104, Berlin.
Salzer, Th., Apotheker, Worms.
Sattler, Dr. H., Schonungen bei Schweinfurt.
Schauche, H., Philadelphia.
Schauer, A. v., Versuchst., Wien III.
Scheid, Dr. M., Freiburg i./Br.
Scherpenberg, A. v., Labor. f. ang. Chem., Erlangen.
Schiffer, Chr., Univers.-Labor., Strassburg i./E.
Schiller, L. J., Boston, Mass., U. S. A.
Schiller-Wechsler, M., Mohrenstr. 58, Berlin.
Schilling, Dr. E., Döllnitz bei Halle a. d. S.
Schillow, Fr., Café Ritzhaupt, Heidelberg.
Schmitt, Dr. C., Wiesbaden.
Schneegans, Aug., Studentenplatz 1, Strassburg i./E.
Schneider, Ed. A. v., 40 Warrenden Park Terrace, Edinburgh.
Schneider, Ph., Univers.-Labor., Freiburg i./Br.
Schneider, Th., 40 rue du Tour, St. Germain, Paris.
Schöllhammer, Paul, Thann i./E.
Schöllkopf, Hugo, Philippstr. 23, Berlin.
Schoetensack, Director, Otto, Freiburg i./B.
Schottländer, Paul, Hardenbergstr. 10, Charlottenburg.
Schüpphaus, Dr. Rob., Adams, Mass., U. S. A.
Schur, M., Seebach bei Spittal a./Drau.
Schweitzer, Dr. Wilh., Hildegardstr. 19, München.
Scott, Dr. A., Cambridge (England).
Seitz, Fr., tech. Hochsch., München.
Seitz, Ludw., Wienerstr. 6, München.
Sell, W. J., 1 Benet Place, Cambridge (England).
Senff, Dr. M., gr. Ulrichstr., Halle a. d. S.
Serracin, G., 18 rue des Pyramides, Paris.
Seswunz, J. A., Brombachergasse 34, Würzburg.
Setlick, Br., Thann i./E.
Sidersky, Dr. P., Oderbruch.
Simon, Alfr., Hauptstr. 149, Heidelberg.
Smith, Prof. Dr. E., Beloit, Wisconsin, U. S. A.
Smithells, A., The Owens College, Manchester.
Sorger, C., Krugenofen 60, Aachen.
Sostegni, Dr. L., Labor. di Chim. agr. Pisa.
Soyka, Dr. J., Findlingstr. 34, München.
Speiser, H., Byfangweg 49, Basel.
Spelsberg, E., Kettengasse 38, Würzburg.
Spiegler, Ed., Lettengstr. 9, Graz.
Spindler, Dr. P., Bismarkplatz 9, Dresden-Altstadt.
Startz, Aug., Aureliusstr. 11, Aachen.

Steenberg, Dr. A., Zwingerpl. 2, Breslau.
Steglitz, Dr. P., Kaiserstr. 71, Freiburg i./Br.
Stiemer, E., Adlerstr. 17, Karlsruhe.
Stojentin, M. v., Domplatz 7, Naumburg a./S.
Stolte, H., Linienstr. 149, Berlin.
Strasburger, Dr. J., Kleine Holzstr. 5, Breslau.
Streatfield, F. W., Finsbury, London.
Strecker, Dr. O., Ludwigshafen a./Rh.
Strumper, G., Friedrichstr. 21, Freiburg i./Br.
Studer, Simon, 77 Liverpool Road, Warrington.
Swaving, J., Labor. f. ang. Chem., Erlangen.
Tegetmeier, F., Univers.-Labor., Freiburg i./Br.
Telbisz, J., Univers.-Labor., Bern.
Tenner, Dr., Apotheker, Rostock i./M.
Tesmer, H., Göthestr. 3, Charlottenburg.
Theiss, C., Hebelstr. 24, Freiburg i./Br.
Tölle, E., Univers.-Labor., Freiburg i./Br.
Topf, G., Höchst a./M.
Ullrich, A., Praha na florenci 29, Böhmen.
Veith, Dr. A., Maria Valerigasse 4, Budapest.
Vennersten, Axel, Borås, Schweden.
Vetter, Alex, Reichstr. 15, Dresden.
Voges, E., Magdeburger Bahnhof, Cöthen.
Voit, Dr. E., Phys. Inst., München.
Volz, Dr. O., Sonnenstr. 16, Görlitz.
Wachtel, Gr. techn. Inst., St. Petersburg.
Wack, E., Diedesfeld bei Neustadt a. d. H.
Wacker, L., techn. Hochsch., München.
Wallach, M., Cölnischestr. 9, Cassel.
Walter, V., techn. Hochsch., Stuttgart.
Wassmann, Dr. Th., Mainkur bei Frankfurt a./M.
Weber, F., Pfastadt bei Mülhausen.
Weber, H., Urbis bei Wesserling i./E.
Weibull, Dr., K. O. M., Lund.
Weigelt, Dir. Dr. C., Rufach i./E.
Weil, Hugo, Apfelgasse 2, Erlangen.
Weingärtner, Ed., rue Engel-Dollfuss 7, Mülhausen i./E.
Weitz, Dr. L., Univers.-Labor., München.
elsh, W. Orleton House, Whalley Range, Manchester.
eltz, Dr. H., Schäfflerstr. 2, München.
ndel, R., École de Chimie, Mülhausen i./E.
rtheim, St., via Nazionale 2o, Firenze.
estenberger, B., Polytechn., Zürich.
eland, Joh., techn. Hochsch., München.

Winkelmann, C., Univers.-Labor., Freiburg i./E.
Wislicenus, W., Maxstr. 4, Würzburg.
Wisser, Lieut. J. P., Fort Wienfield Scott, San Francisco.
Witt, Const. v., Milchstr. 9, Freiburg i./Br.
Wittich, O., Albertstr. 30, Freiburg i./Br.
Wittmack, Dr. C. A., P. O. Box 1032, New-York.
Wohl, A., Friedrichstr. 131, Berlin.
Wöscher, A., Landau i./Pf.
Wrampelmeier, T. J., Ann Anbor, Mich., U. S. A.
Würthle, A., Ständehausstr. 1, Karlsruhe.
Zingg, Herm., 41 Deystreet, New-York.
Zuber, E., Chemieschule, Mülhausen i./E.
Zürcher, Ch., Maison Boeringer, Zurcker & Co., Epinal.
Zwick, J., Chem. Labor., Freiburg i./Br.

Ferd. Tiemann.
z. Z. Schriftführer.

Berichtigungen:

Jahrg. XVII, No. 12, S 1615, Z. 5 v. o. lies: »10.8995« statt »10.3995«.
» » » 14, » 2285, » 3 v. o. lies: »Silberdiaminphosphat« statt »Silberdiammoniumphosphat«.
» » » 15, » 2443, » 21 v. o. lies: »$C_{23}H_{23}N_3O$« statt »$C_{23}H_{23}NO$«.
» » » 17, » 2742, » 26 v. o. lies: »Pitschke« statt »Pitschki«.
» » » 17, » 2745, » 9 v. u. lies: »quellen« statt »quollen«.
» » » 17, » 2745, » 7 v. u. lies: »spröde« statt »schnöde«.
» » » 17, » 2746, » 3 v. u. lies: »Palaeontogr. 1857, II, 120; vergleiche v. Dechen, Erläuterungen II, 621« statt »Diese Berichte XVIII, 126«.

Nächste Sitzung: Montag, 12. Januar 1885, Abends 7½ Uhr, im Grossen Hörsaale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 35.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr. 45/46.

16